R

Ff 414/1

BULETINUL ŞTIINŢIFIC ŞI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA" TIMIŞOARA

29. 1984.

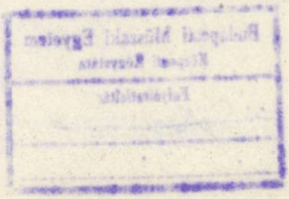
CHIMIE

Tomul 29 (43) Fascicola 1-2

IANUARIE — DECEMBRIE
1984

BULETINUL ŞTIINŢIFIC ŞI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
TIMIŞOARA

Seria Chimie



Tomul 29 (43) **Fascicola 1-2**

IANUARIE — DECEMBRIE

1984

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. COLETA DE SABATA, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Prof. em. dr. doc. ing. GHEORGHE SILAȘ - redactor șef, Acad. prof. dr. doc. ing. IOAN ANTON, Prof. em. ing. CONSTANTIN AVRAM m. c. al Acad. R. S. R., Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Prof. dr. BORISLAV CRSTICI, Prof. dr. ing. TOMA DORDEA, Prof. dr. ing. FRANCISC KOVÁCS, Acad. prof. dr. ing. DAN MATEESCU, Prof. dr. ing. TIBERIU MUREȘAN, Conf. dr. ing. TRAIAN NICOARĂ, Conf. dr. ing. IOAN NIȚĂ, Prof. em. dr. ing. GHEORGHE SAVII, Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN ȘORA, Prof. dr. ing. LIVIU BRÎNDEU - secretar de colegiu

1989

EGYETEMI KÖNYVTÁR
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratolvasó

COMITETUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Șef lucr. dr. MARIA NUȚIU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI - redactor responsabil, Prof. dr. ing. PETRU TRIBUNESCU - redactor responsabil adj; Conf. dr. ing. RADU BACALOGLU, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Prof. dr. ing. ZENO GROPȘIAN, Prof. dr. doc. GHEORGHE OSTROGOVICH - m. c. al Acad. R. S. R., Conf. dr. ing. ROMULUS PALEA, Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Conf. dr. ing. VIRGINIA MANOVICIU - secretar redacție

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA 1848

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

S U M A R

TEHNOLOGIE CHIMICA

Becherescu D.,Menessy I.,Winter F.,Marx F.,Berger G.,Vinge G., Simon St.,Bugarschi C.:Asupra obţinerii monocristalelor din sistemul $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 dopate cu mangan,fier, cobalt şi nichel. 1

Cristea V.,Goldstein A.: Efecte ale substituţiei Li-Na-K asupra spectrelor electronice ale ionilor tranziţionali din matrici oxidice vitroase. 7

Cristea V.,Menessy I.,Friederich R.,Goldstein A.,Becherescu D.: Recuperarea deşeurilor de cărămizi magnezitice folosite în regeneratoarele cuptoarelor din industria sticlei.II. 13

Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.:Cercetări de laborator asupra procesului de hidroliză a ureei III. 19

Manoviciu I.,Manoviciu Virginia,Ciopor Rozalia,Secoşan E., Gros I.,Coşeriu Carolina :Studiul unor plastifianţi polimerizabili pentru PVC. I.Sinteza şi caracterizarea ca plastifianţi a unor dimetacrilaţi. 25

INGINERIE CHIMICA

Gropşian Z.,Eliu-Ceauşescu V.,Iovi Ludmila :Studii privind stabilitatea agenţilor de transfer termic. 33

Perju Delia,Klepp F.,Todincă T.:Metodă termoviscozimetrică pentru analiza continuă a amestecurilor de gaze. 37

CHIMIE FIZICA - ELECTROCHIMIE

Poraicu M.,Merca E.,Păcurariu C.,Tribunescu P.: Efectul catalizatorilor amfoteri în cinetica reacţiei de formare şi hidroliza a n-butil stearatului. 41

Merca E.,Poraicu M.,Davidescu C.,Tribunescu P.: Efectul solventului în cinetica formării monoesterilor plastifianţi.

Monomaleaţi de n-butil ,sec-butil şi terţ-butil alcool. 47
Rădoi I.,Vaszilcsin N.,Kellinger M.: Instalaţie micropilot pentru obţinerea hidrochinonei pe cale electrochimică din benzen. 53
Rădoi I.,Mara Gh.: Referitor la oxidarea electrochimică a dimetilsulfurii. 59
Nemeş Maria,Tomescu Sofica:Descărcarea hidrogenului pe catozi activaţi. 65
Idiţoiu Cornelia,Segal E.,Mihai Stela :Evaluarea frînărilor difuzionale în cataliza pe grupări active ancorate în polimeri.II.Coeficienţi efectivi de difuzie în sisteme izoterme lichid-solid. 71

CHIMIE ORGANICA

Cotarcă L.,Moraru Ariana,Bacaloglu R.: Analiza prin cromatografie gaz-lichid a 2,4-toluilen diizocianatului. 77
Glatt H.H.,Csunderlik C.,Bacaloglu R.,Mălureanu-Munteanu Mirela,Glatt Ingrid :Sinteze de azepine din N-nucleofili şi pentan-2,4-dionă. 83
Bacaloglu R.,Bacaloglu Ilse :Calcule de orbitali moleculari cu parametrizare specifică.2.Calcule ale potenţialelor de ionizare prin metoda Huckel cu parametrizare specifică. 87
Nuţiu Maria,Brînzeu Daniela:Cristale lichide cu structură de esteri.IV.Noi esteri ai hidrochinonei cu acizi ω-fenoxi-n-butirici p-substituiţi. 91

CHIMIE ANORGANICA

Pârlea M.,Chiriac V.,Goldstein A.:Recuperarea borului din ape de zăcămînt. 97
Pomoje Marcu R.,Magyar L.,Buliga E.:Determinarea spectrofotometrică simultană a hexacianoferaţilor (II) şi (III). 103

The Scientific and Technic Bulletin
of
The Polytechnic Institute "Traian Vuia" of Timişoara
Tome 29(43) THE CHEMICAL 1984

SUMMARY

CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING

Becherescu D.,Menessy I.,Winter F.,Marx F.,Berger G.,Vinge Gh., Simon St.,Bugarschi Carmen: On manganese,iron,cobalt and nickel dopped,$MgAl_2O_3$-Al_2O_3 system,single-crystals production. 1

Cristea V.,Goldstein A.: Effects of Li-Na-K substitution on the electronic spectra of transition-metal ions in vitreous oxide matrices. 7

Cristea V.,Menessy I.,Friederich R.,Goldstein A.,Becherescu D.: On,the magnesia refractories offals,recuperation (II). 13

Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.: Laboratory researches on the hydrolyses process of urea.III. 19

Manoviciu I.,Manoviciu Virginia,Ciopor Rozalia,Secoşan E., Gros I.,Coşeriu Carolina: Studies of some Polymerisable Plasticizers for PVC.I.Synthesis of some Dimethacrylates and their Plasticizers Properties. 25

CHEMICAL APPARATURES AND PROCESSES ENGINEERING

Gropşian Z.,Eliu-Ceauşescu V.,Iovi Ludmila:On the thermal stability of organic heat transfer media. 33

Perju Delia,Klepp F.,Todincă T.: Thermoviscosimetric-method for continual gas-analysis. 37

ELECTROCHEMISTRY AND PHYSICAL CHEMISTRY

Poraicu M.,Merca E.,Păcurariu C.,Tribunescu P.: Effects of amphoteric catalysts upon the kinetics of the reaction of n-butyl stearate formation and hydrolysis. 41

Merca E.,Poraicu M.,Davidescu C.,Tribunescu P.:Effect of the solvent in the kinetics of plasticizing monoester formation.Monomaleates of n-butyl,sec-butyl and

t-butyl alcohol. 47

Rădoi I.,Vaszilcsin N.,Kellinger M.: Micropilot plant for the eleçtrochemical preparation of hydroquinone from benzene. 53

Rădoi I.,Mara Gh.:Concerning to the electrochemical oxydation of dimethylsulphide. 59

Nemeş Maria,Tomescu Sofica:Hydrogen evolution on activated cathodes. 65

Idiţoiu Cornelia,Segal E.,Mihai Stela:Estimate the diffusional hindrance in polymer-attached active groups catalysis. II.Effective diffusion coeficients in liquid-solid isothermal systems. 71

ORGANIC CHEMISTRY

Cotarcă L.,Moraru Ariana,Bacaloglu R.: Gas-Liquid Chromatographic Analysis of 2,4-Toluilenediisocyanate. 77

Glatt H.H.,Csunderlik C.,Bacaloglu R.,Mălureanu-Munteanu Mirela,Glatt Ingrid : Syntheses of Azepines from N-Nucleophiles and Pentane 2,4-Dione. 83

Bacaloglu R.,Bacaloglu Ilse: Molecular Orbital Calculations with Specific Parametrisation 2.Ionisation potentials Calculations using Hückel Molecular Orbital with Specific Parametrisations Method (MOSP). 87

Nuţiu Maria,Brînzeu Daniela: Esters as liquid cristals.IV. New esters of hidroquinone with p-substituted γ- phenoxy-n-butiric acids. 91

ANORGANIC CHEMISTRY

Pârlea Maria,Chiriac Veronica,Goldştein A.:Boron recuperation from petroleum deposit water. 97

Pomoje Marcu R.,Magyar L.,Buliga E.:Simultaneous Spectrophotometric Determination of the Hexacyanoferrates (II) and (III). 1o3

Buletin Ştiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia"Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

AUSWIRKUNGEN DER Li-Na-K SUBSTITUTION AUF ELEKTRONENSPEKTREN DER UBERGANGSIONEN IN OXYDISCH-GLASIGER MATRIX.

V.Cristea, A.Goldstein

1.Einleitung.

Der Aufbauunterschied verschiedener glasiger Matrixen wiederspiegelt sich in den Elektronenspektren der Übergangsionen, in dem es die Oxydationsziffer,die Nummer und die Koordinationspolyeder und die Polarisierbarkeit der Liganden dieser Ionen beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der gegenseitigen Substitution der Li,Na,K Ionen in verschiedenen Glasstrukturen auf die Elektronenspektren einiger Übergangsionen wie Ti^{3+},Cr^{3+},Mn^{3+},verfolgt.

2.Experimentelle Angaben und deren Auslegung.

Arbeitsweise.Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte auf Glasplatten,die aus chemisch reinen Rohstoffen in elektrischen Ofen-mit Sylitstäben-Phosphatgläser-bzw.$MoSi_2$-Stäben Sylikatgläser beheizt bei 850° bzw.1450°C erschmolzen wurden.Die in Metallmatrizen von Hand gepressten Glasplatten wurden,zur Vermeidung übermässiger Spannungen,nachträglich noch einmal erwarmt.Die Aufzeichnung der Spektren wurde mit einem Spektrophotometer SPECORD UV-VIS (C.Zeiss-Jena)durchgefürt.

- Chrakterisierung der Spektren und der Farben der Proben. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der glasigen Matrix angegeben,sowie die Farben der Proben.

- Titanhaltige Gläser.In der vorliegenden Arbeit wurde nur mit Phosphatgläsern gearbeit,in denen die Oxydationsstufe Ti(III) leicht zu verwirklichen ist [1] .

Wie aus der Tabelle 1 erfolgt,ist das Gleichgewicht Ti(III) Ti(IV)bei Konzentrationen von TiO_2 unter 2% mit dem Anwachsen des Gehaltes an Alkalioxyden nach rechts verschoben,was zur Folge

Die Zusammensetzung und die Farbe der Proben. Tabelle 1

Proben Index	Zusammensetzung [mol.-%]	Farboxyd [%]	Farbe
P_1R_{Ti}	74 P_2O_5 · 26 R_2O	0,5 TiO_2	blau
P_2R_{Ti}	50 P_2O_5 · 50 R_2O	0,8 TiO_2	Li-sehr schwach gelb Na-sehr schwach viallet K · gelblich
P_3R_{Ti}	40 P_2O_5 · 60 R_2O	0,8 TiO_2	Li-gelblich Na-röthliches gelb K -gelb
P_4R_{Ti}	60 P_2O_5 · 15 CaO · 25 R_2O	1 TiO_2	blau-viollet
P_4MR_{Ti}	60 P_2O_5 · 15 MgO · 25 R_2O	1 TiO_2	blau-viollet
P_5AR_{Ti}	78 P_2O_5 · 15 Al_2O_3 · 7 R_2O	2 TiO_2	Li-schwach viollet Na- indigo K - blau
P_1R_{Cr}	P_1R_{Ti}	0,06 Cr_2O_3	grün
P_2R_{Cr}	P_2R_{Ti}	0,06 Cr_2O_3	grün
P_3R_{Cr}	P_2R_{Ti}	0,06 Cr_2O_3	grün
S_1R_{Cr}	74 SiO_2 · 26 R_2O	0,06 Cr_2O_3	Li-grün-gelb Na-grün-gelb K - gelb-grün

hat, dass bei Konzentrationen über 5o Mol-% R_2O die Färbung durch Ti(III) verschwindet. Ausserdem kann man feststellen, dass die Anwesenheit des K in binären Gläsern die Tendenz zur Kristalisation erhöht und die chemische Beständigkeit senkt.

Diese Nachteile werden durch die Anwesenheit von Erdalkaliionen und den neben K auftretenden Al^{3+}-Ionen ausgeschaltet. Die Substitution Li-Na-K hat sowohl in den binären, als auch in den ternären Gläsern, die neben Alkaliionen auch Ca bzw. Mg enthalten, keinen Einfluss auf die Ti(III) Band Position. In Falle einiger ternärer Gläser, die Al neben Alkalioxyden enthalten (P_5AR_{Ti}), erscheinen bei der Li-Na-K Substitution auch Farbveränderungen im viollet-indigo-blau Bereich, ohne einen Einfluss auf die Band positionen.

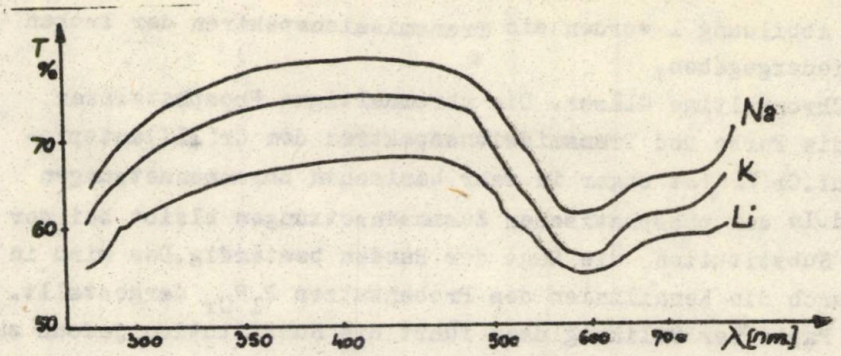


Bild 1. Durchlässigkeitskurven der P_1R_{Ti} gläser R=Li,Na,K

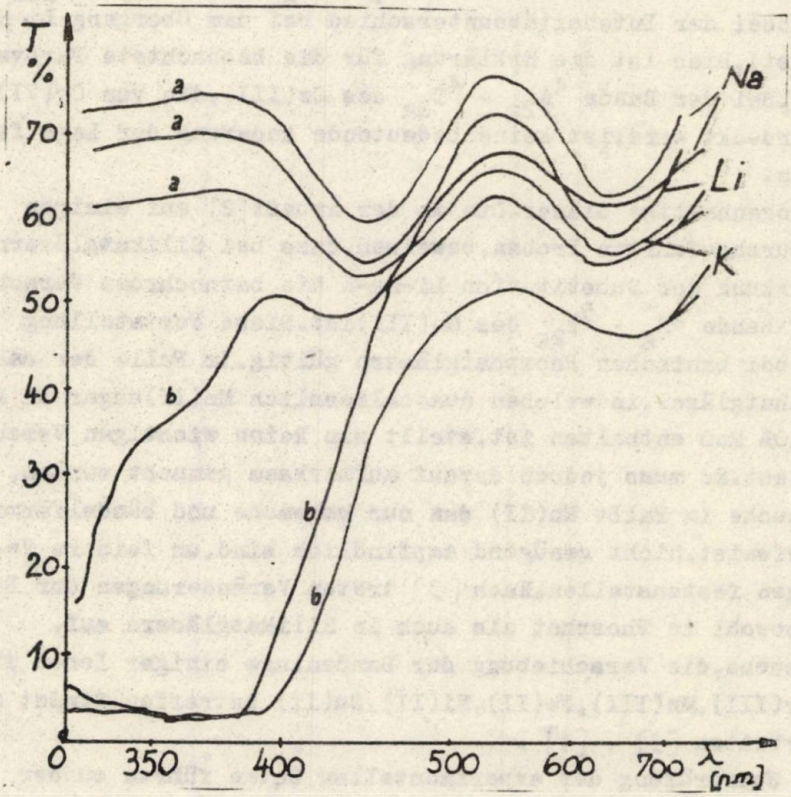


Bild 2. Durchlässigkeitskurven der Silikat und Phosphatgläser a - P_1R_{Cr}, b - S_1R_{Cr} R=Li,Na,K

In Abbildung 1 werden die Transmissionspektren der Proben P_1R_{Ti} wiedergegeben.

- Chromhaltige Gläser. Die chromhaltigen Phosphatgläser weisen die Farbe und Transmissionsspektren dem Cr(III)entsprechend auf.Cr(VI)ist sogar in sehr basischen Zusammensetzungen abwesend.In den phosphatischen Zusammensetzungen bleibt bei der Li,Na.K Substitution die Lage der Banden beständig.Des wird in Abb.2 durch die Kennilinien des Probensatzes P_1R_{Cr} dergestellt.

Im Falle der Silikatgläser führt die Substitution jedoch zu sichtbarer Auswirkungen.Die Kennilinien der Abb.2 entsprechen in der Reihe der Li-Na-K-Substitution einer Verschiebung des Gleichgewichts Cr(III) Cr(VI) nach rechts;somit wächst auch die Intensität der Ubergangsbande $^1A_1 - {}^1I_1$ des Cr(VI)(λ_{max} = 365 nm)(wobei der Intensitätsunterschied bei dem Ubergang Li-Na grösser ist).Dies ist die Erklärung für die beobachtete Farbveränderung.Bei der Bande $^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ des Cr(III),die von Cr(VI) nicht Uberdeckt wird,ist keine bedeutende Anderung der Lage festzustellen.

- Manganhaltige Gläser.Die in der Arbeit[2] auf einigen Gläsern durchgeführten Proben,beweisen,dass bei Silikatgläsern die Auswirkung der Substitution Li-Na-K die bathochrome Verschiebung der Bande $^5E_g - {}^5T_{2g}$ des Mn(III)ist.Diese Feststellung ist auch bei basischen Phosphatgläsern gültig.Im Falle der sauren Phosphatgläser,in welchen ausschliesslich Mn(II)sogar in Mengen von 10% MnO enthalten ist,stellt man keine wichtigen Verschiebungen fest.Es muss jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Versuche im Falle Mn(II) das nur schwache und bündelförmige Banden aufweist,nicht genügend empfindlich sind,um feinere Veränderungen festzustellen.Nach [3] treten Veränderungen der Bandenlage sowohl in Phosphat als auch in Silikatgläsern auf.

Versuche,die Verschiebung der Bandenlage einiger Ionen wie V(III),Cr(III),Mn(III),Fe(II),Ni(II),Cu(II) betrerfen findet man in den Arbeiten [3] , [4] .

Die Uberprüfung der experimentellen Daten führte zu der Schlussfolgerung dass die Art und Weise,in der die Li,Na,K Substitution die Spektralkurven beeinflusst von der Natur des Ubergangselementes abhängt.Im Falle des Chroms erfolgt eine Versciebung des Gleichgewichts Cr(III) Cr(VI),im Falle Mn(III) verschiebt sich die Lage der Absorbtionshauptbande,während für V(III)keine Anderung stattfindet.Die Auswirkungen der Substitution sind für ein

und dasselbe Ion auch von dem Rest der Matrix-Zusammensetzung (Li,Na,K ausgeschlossen) abhänging.Während die Anwesenheit des Al im linearen Alkaliphosphat für Ti(III)zum Auftreten einiger kennzeichnender Merkmale führt und für Cr(III) die Anderung des Gefüges (P - Si)hervorruft haben diese Metalle in Abwesenheit von Al keine anderen Auswirkungen.Ein Versuch zur strukturellen Begründung wenigstens einiger beobachteter Auswirkungen ist in Arbeit [4] dargestellt.

Um unter den Bedingungen einer grösseren negativen Ladung der Liganden in der Richtung des Chromophors einer kleineren Wert zu erhalten,besteht die Möglichkeit des gleichzeitigen Vergrösserns des Polyedervolummens.Die Resultante dieser Auswirkung und das Ansteigen der Polarisierbarkeit kann zu einem Fallen von führen.Die Grösse dieser beiden Auswirkungen hängt von der allgemeinen Zusammensetzung der Matrix ab,als auch von der Natur und der Stärke der Bindungen des Chromophors mit den Liganden,bzw. der Redox-Elastizität der vorwiegenden Oxydationsziffern für ein Ubergangselement im Glas.Im Falle Mn(II) oder Cr(III)wird in den Silikatgläsern das Ansteigen der Polarisierbarkeit vorwiegen,im Falle Mn(III) das Vergrössern des Volummens.In binaren Phosphatgläsern findet für Cr(III) und Ti(III) ein Ausgleich dieser beiden Wirkungen statt,oder man kann sie einfach vernachlässigen. Diese Sachlage setzt bei der Li-Na-K Substitution im Glas eine Vergrösserung des Volummens der Koordinationspolyeder der Ubergangsione voraus.Mit den heutigen Forschungsmethoden kann man diese Vorgänge in glasiger a Systemen nicht nachweisen.

3.<u>Schlussfolgerungen.</u>

1.Die Li-Na-K Substitution führt im Falle Mn(III)(in Alkalisilikatoder binaren Alkaliphosphatgläsern)und im Falle von Ti(III)(in Aluminiumhältigen Phosphatgläsern)zu einer Verminderung des Spaltungsparameters,während im Falle Mn(II)(in Phosphat-und Silikatgläsern)wächst.

Im Falle Chroms findet eine Verschiebung Cr(III)- Cr(VI) statt.

2.Durch die Auswertung dieser spektralen Entwicklung kommt man zur Schlussfolgerung,dass bei dieser Substitution,sowohl ein Ansteigen der Polarisierbarkeit der oxydierten Liganden,als auch eine Volummenveränderung der Koordinationspolyeder tattfindet.

3.Inwiefern sich diese Auswirkungen verwirklichen, hängt sowohl,von dem Rest der Zusammensetzung der Glasmatrix ab, als auch von der Natur und der Stärke der Bindungen zwischen Chromophoren und Liganden.Von der Resultante dieser beiden Auswirkungen abhängig,kann diese wachsen oder fallen oder kann auch unverändert bleiben.

LITERATUVERZEICHNIS

1. Weyl W.,Coloured Glasses, Dawson's London,1959.

2. Cristea V.,Goldstein A.,Menessy I.,Mat.Constr. 14(1984)p.42.

3. Kumar S.,Cent.Glass and Ceram.Res.Inst.Bull.6(1959)p.99.

4. Kumar S.,Cent.Glass and Ceram.Res.Inst.Bull.6(1959)p.117.

Eingegangen am: 25 Junie 1984.

EFECTELE SUBSTITUTIEI Li-Na-K ASUPRA SPECTRELOR ELECTRONICE ALE IONILOR TRANZITIONALI DIN MATRICI OXIDICE NITROASE.

Rezumat

Sînt urmărite efectele,asupra spectrelor electronice,ale substituţiei Li-Na-K,în cazul unor ioni ca Ti(III),Cr(III) - Cr(VI),Mn(II) - Mn(III).Se constată o deplasare,spre cifre mari de oxidare a echilibrelor Mn(II)/Mn(III) şi Cr(III)/Cr(VI) în sticle silicatice,precum şi o deplasare batacromă pe ruta Li-K în cazul Mn(III)în sticle silicatice şi fosfatice.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29 (43) CHIMIE 1984

WIEDERGEWINNUNG DER ABFÄLLE DER IN DEN REGENERATORKAMMERN VON GLASSCHMELZWANNEN VERWENDETEN MAGNESITSTEINE(II)

Cristea V., Menessy I., Friedrich R.*, Goldstein A.

1. Einleitung

Nachstehende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen (deren Beginn in [1] beschrieben wurde) zur Bestimmung der wichtigsten technologischen Bedingungen zur Herstellung von feuerfesten Magnesitsteinen, ausgehend von den Rückständen der zerstörten Gittersteine von Glasschmelzwannen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Verwendung von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ als Bindemittel verändert die technologischen Bedingungen im Vergleich zu dem klassischen Verfahren. Es ist zu bemerken, (siehe Bild 2) dass die mechanischen Widerstände in getrocknetem Zustand mit denen der gebrannten Produkte (im Falle organischer Bindemittel) vergleichbar sind. Dies ist durch die Erhärtung des Bindemittels mit Bildung von Hydroxisulfaten [2] und in kleinerem Masse durch die Hydratierung des durch Mahlen aktivierten Periklas bedingt.

Der Kontakt zwischen den Gefügekörnern ist durch die grossen Formungsdrücke, welche die grösseren Körnungen durch Spaltung verformen und somit die Kontaktflächen vergrössern, verbessert. Auf diese Weise wird auch die thermische Stabilität der Steine massgeblich verbessert, da eine Entspannung durch das Gleiten entlang der Spaltfugen möglich ist [3]. Die Rohwichte in getrocknetem Zustand ist desgleichen hoch. Aus diesen Gründen könnten prinzipiell die Steine auch in ungebranntem Zustand verwendet werden; die Hochtemperaturumwandlungen würden dann während der

*Fabrica de Geamuri Mediaş
Soseaua Sibiului nr. 38
3125 Mediaş-România

Verwendung in der Regeneratorkammer stattfinden.

Da während der Erhitzung auch Umwandlungen stattfinden, die einige Eigenschaften des Produktes ungüstig beeinflussen, wurde das Verhalten der geformten Steine während des Brandes untersucht.

Die Eigenschaften, die untersucht wurden, waren der Druckwiderstand und die Rohwichte. Es wurde mit Proben gearbeitet, die in den als optimal gefundenen Bedingungen hergestellt wurden [1] und bei Temperaturen von 600, 800, 1000, 1200 und 1500°C zwei Stunden langgebrannt wurden, während die Erhitzungsgeschwindigkeit im

Eigenschaften der gebrannten Proben — Tabelle 1

Lfd. Nr.	Brenntemperatur (°C)	GEBRANNTE PROBEN H (cm)	G (g)	V (cm^3)	δ_a (g/cm^3)	Bruchkraft (kgf)	R_c (daN/cm^2)
		3,29	83,50	31,26	2,66	1900	197,50
1.	600	3,24	85,30	32,02	2,64	2075	215,70
		3,30	83,82	31,84	2,62	1925	200,10
					2,64		204,43
		3,26	84,07	32,13	2,61	1125	116,94
2.	800	3,34	83,74	31,36	2,66	850	88,35
		3,26	85,22	32,33	2,64	1000	103,95
					2,64		103,08
		3,29	85,13	31,65	2,69	1325	137,73
3.	1000	3,34	85,87	31,17	2,67	1325	137,73
		3,26	84,03	31,75	2,68	1150	119,54
					2,68		131,66
		3,34	85,37	31,65	2,70	1650	171,51
4.	1200	3,26	84,26	31,17	2,70	1750	181,91
		3,36	84,07	31,75	2,65	1525	158,52
					2,68		170,64
		3,25	85,03	31,36	2,71	3425	356,02
5.	1500	3,33	84,20	32,65	2,66	3300	343,03
		3,31	85,19	31,36	2,71	3200	332,64
					2,69		343,89

H=Höhe ,G=Gewicht , V=Volumen , γ_a=spezifisches Gewicht.
Bereich 500-1200°C minimal war (um eine Rissbildung in diesem Bereich,in dem das Bindemittel sehr schwach wirkt,zu vermeiden).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Bild 1 und 2 wiedergegeben.

Ein Minimum des Druckwiderstandes ist bei 800°C zu bemerken, bedingt durch die Zersetzung des Bindemittels.

Der Anstieg der Temperatur über 1200°C führt zur Erhöhung des Widerstandes,durch die Bildung einer glasigen Phase auf Grund der Verunreinigungen der Rohstoffe(SiO_2,Fe_2O_3,CaO,Al_2O_3), welche die Bindungen zwischen den Körnern in geringem Masse verfestigt.

Die Rückkristallisation des MgO aus dem Bindemittel trägt desgleichen im bedeutendem Masse zur Erhöhung der Kohäsion der Magnesitmasse bei.Die Rohwichte steigt leicht in dem Temperaturbereich 800-1200°C,auf Grund der gleichen Prozesse.

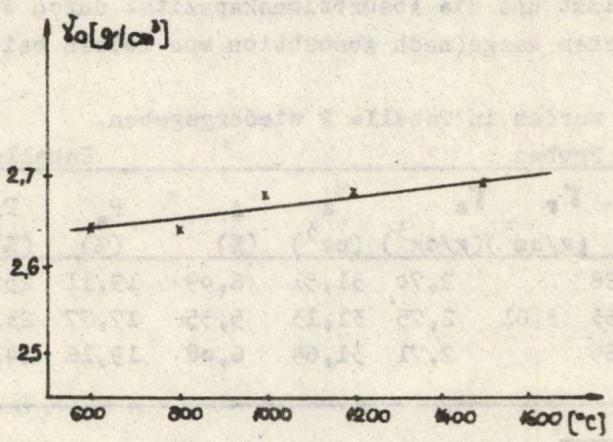


Bild 1. Änderung der scheinbaren Dichte mit der Brenntemperatur.

Auf Grund der Tatsache, dass die Erhöhung der Widerstände bei Temperaturen über 1200°C sich auf die Rekristallisation des Bindemittels begründen,ist zu erwarten,dass die Produkte eine entsprechende Kohäsion auch im Bereich der Temperaturen, bei denen sie angesetzt werden,haben.

Aus diesem Grunde wurde das Studium der bedeutendsten Eigenschaften betreffend die Betriebssicherheit auf Proben ,die bei 1500°C gebrannt wurden,bestimmt.

- Bestimmung der Verdichtungsparameter.Thermische Stabilität

Die Dichte wurde durch das Studium der Werte der gesamten,

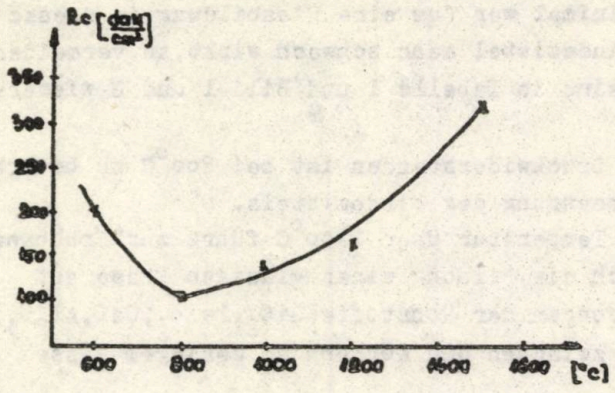


Bild 2. Änderung der Druckwiderstandes mit der Brenntemperatur. sowie der scheinbaren Porosität der Proben mit der grössten δ_a charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde die absolute Dichte mit dem Pyknometer bestimmt und die Absorbtionskapazität durch Wiegen mit der hydrostatischen Waage (nach Absorbtion von Toluen bei 20 mm Hg).

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 wiedergegeben.

Porositätswerte der Proben — Tabelle2.

Ldf. Nr.	G_o (g)	G_2 (g)	G_1 (g)	δ_r (g/cm³)	δ_a (g/cm³)	V_a (cm³)	A (%)	P_a (%)	P_t (%)
1.	85,11	90,35	63,26		2,70	31,51	6,09	19,11	25,16
2.	85,62	90,40	63,63	3,61	2,75	31,13	5,55	17,77	23,78
3.	85,67	90,90	63,69		2,71	31,64	6,08	19,16	24,88

* G_1-Gewicht der in Toluen gesättigten Probe, in Toluen gewogen; G_2 Gewicht der in Toluen gesättigten Probe, in Luft gewogen; A-prozentuelle Absoerbtion; G-Gewicht der gebrannten Probe; P_t-Gesamtporosität; P_a-scheinbare Porosität.

Die Temperaturwechselbeständigkeit wurde durch Erhitzen im Elektroofen, bei einer Dauer von 20 Minuten auf 950°C und darauffolgendes Kühlen in der Zeit von 5 Minuten, in Wasser bestimmt [3 - 6]. Die (geringen) Gewichtsverluste wurden nicht in Betracht gezogen, sondern es wurde visuell das Auftreten von Rissen verfolgt. Nach 3 Zyklen traten Oberflächenrisse auf, nach 4 Zyklen vertrieften sich diese, so dass das Produkt als zerstört betrachtet wird.

Diese Bestimmungen haben die Empfindlichkeit des Produktes

in dem Bereich 600-1200°C hervorgehoben, sowie den geringen Beitrag des Brandes zur Erhöhung des mechanischen Widerstandes, sowie zu der Verdichtung.

Trotzdem muss beachtet werden, dass die Rückkristallisation des Bindemittels nach einem ersten Brennzyklus die Empfindlichkeit des Steines in dem kritischen Bereicht herabsetzt. Dieser Vorgang kann zu grossem Ausschuss führen, wenn die Aufheizgeschwindigkeit im Bereich 600-1200°C gross ist.

Deshalb ist das Brenenn der Steine vor ihrer Verwendung notwendig, da hiermit die Temperaturwechselbeständigkeit und chemische Beständigkeit verbessert werden. In Tabelle 3 werden die wichtigsten Eigenschaften der Produkte, die in den hier und in [1] beschriebenen Bedingungen hergestellt wurden, im Vergleich zu denen der Originalprodukte, angeführt.

Die ähnlichen Werte, betreffend scheinbare Dichte und Porosität, beweisen auch ähnliche thermische Stabilität.

Zu beachten ist der Unterschied der mineralogischen Zusammensetzung der Bindephase, die hauptsächlich MgO aber auch wenig Monticellt oder Calziumsilikate enthält, was den chemischen Widerstand vergrösert.

Chemische Eigenschaften der Produkte — Tabelle 3

Technische Eigenschaften	Originalprodukt	Produkt aus Abfällen
Scheinbare Dichte(g/cm^3)	2,85	2,72
Absolute Dichte (g/cm^3)	-	3,61
Absorbtionskapazität(%)	-	5,91
Scheinbare Porosität(%)	20,00	18,69
Absolute Porosität (%)	-	24,60
Druckwiderstand(daN/cm^2)	500,00	344,00
Temperaturwechselbeständigkeit(Zyklen-min)	4,00	3,00

3. Schussfolgerung

1. Der Brennprozess ist von der Art des Bindemittels abhängig. Während des Erhitzens tritt ein Bereich von geringstem mechanischem Widerstand auf(600-1200°C).

Die Umwandlung des Bindemittels in Periklas erhöht die Kohäsion der Masse hauptsächlich bei hohen Temperaturen, aber dieser Vorgang kann der Grund von bedeutendem Ausschuss, im Falle eines raschen Erzitzens, beziehungsweise grossen Temperaturschwan-

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

kungen bevor die Umwandlung genügend fortgeschritten ist, sein.

2. Auch im Falle von hohen mechanischen Widerstanden in ungebranntem Zustand, wird aus den oben erwähnten Gründen eine thermische Behandlung bei 1500°C mit geringer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 600-1200°C empfohlen.

3. Wenn die in 1 sowie die in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen eingehalten werden, können aus verbrauchten Magnesitsteinen solche mit ähnlichen Eigenschaften wie die Originalsteine hergestellt werden.

LITERATUR

1. Cristea V., Menessy I., Friedrich R., Goldstein A., Bechescu D.: Bul.St.şi Tehn.al I.P."Traian Vuia"Ser.Chim.28(42), (1983), p.31.

2. Adomaviciute O.B., u.a.: J.Prokl.Him., 35(11), (1962), p.2551.

3. Budnikov D.P.: Tehnologia Keramiki i Ognevporov, Gos.Izd. Lit., po str.Mat., Moskva, 1962.

4. Debrieux J., Rosco D.: Silicates Industriels 38(2), (1963), p. 59.

5. Abramovici R.: Materii prime ceramice, Lit.I.P.T.V.T., Timişoara, 1974

6. Solacolu S.: Chimia fizică a silicaţilor tehnici, Ed.Tehn., Bucureşti, 1968.

Eingegangen am: 12 April 1982

RECUPERAREA DEŞEURILOR DE CARAMIZI MAGNEZITICE FOLOSITE IN REGENERATOARELE CUPTOARELOR DIN INDUSTRIA STICLEI (II)

Rezumat

In lucrare se discută secvenţa de ardere şi proprietăţile principale, cum ar fi parametrii de compactizare şi stabilitatea termică pentru cărămizile elaborate din deşeuri magnezitice după tehnologia propusă de autori. Se dau valorile determinate experimental, pentru aceste proprietăţi comparativ cu valorile unor produse originale. Se obţin astfel valori ρ=2,72, porozitate relativă de 18,69%, rezistenţe mecanice de 348 daN/cm^2 şi stabilitatea termică la trei cicluri de încălzire-răcire etc. Similitudinea valorilor arată că performanţele produsului din deşeuri sînt comparabile cu cele ale cărămizilor din import.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic"Traian Vuia"Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА КАРБАМИДА. III.

А.Иови, В.Урдя, Г.Пырня.

При технологическом процессе производства карбамида получаются сточные воды с содержанием карбамида и аммиака. Чтобы эти воды могли быть сброшены в реки, содержание карбамида должно находиться ниже допустимого предела. С этой целью необходима тщательная очистка сточных вод. Наиболее эффективным методом является гидролиз карбамида с последующей рекуперацией аммиака.

Решение некоторых технологических вопросов (усиление процесса гидролиза, понижение температуры и давления, а также снижение энергопотребления) связано с необходимостью изучения и усвоения кинетики процесса гидролиза карбамида.

В литературе /1/ имеются некоторые данные по кинетике гидролиза карбамида в водном растворе с различными добавками при температурах до 100^0 С. Установлено, что в этих условиях процесс гидролиза карбамида может быть описан кинетическим уравнением первого порядка. В исходных нейтральных растворах реакция гидролиза карбамида (30 гр/л) при 100^0 С исчерпывается практически за 260 часов. Благодаря длительности процесса такая температура не представляет практического интереса и для сокращения времени необходимо работать при более повышенных температурах.

В литературе /2,3/ содержится очень мало данных по кинетике гидролиза карбамида при высоких температурах. Исследования /3/ по кинетике гидролиза карбамида в водных растворах при температуре

155-195^{0} С концентрации карбамида 1о-5о гр/л с добавлением аммиака, двуокиси углерода и фосфорной кислоты, указали что реакция гидролиза завершается за 3о-36о минут в зависимости от условий и кинетика гидролиза карбамида может быть описана уравнением соответствующим реакции первого порядка.

Имеются некоторые данные по гидролизу карбамида в концентрированных растворах фосфата карбамида /4,5/.

В виду того, что в литературе содержится мало данных касающихся процесса гидролиза карбамида в водных растворах, а этот процесс протекает с малой скоростью даже при высоких температурах, была поставлена задача установления условий при которых процесс гидролиза протекал бы с повышенной скоростью завершаясь при пониженных температурах и давлениях.

С этой целью лабораторными исследованиями были установлены оптимальные условия процесса гидролиза карбамида в водных растворах в щелочной среде гидроокиси натрия.

В предыдущих работах /6,7/ были опубликованы лабораторные исследования по влиянию некоторых параметров процесса (концентрация карбамида в растворе, молярное соотношение $NaOH:CO(NH_2)_2$, продолжительность реакции) на степень гидролиза карбамида в щелочной среде гидроокиси натрия, в условиях температуры кипения (1оо - 16о градусов С) растворов карбамида при различных давлениях. Установлено, что для растворов с концентрацией 1-5о гр/л оптимальными условиями реализации высококачественного гидролиза (~~99%~~) являются: молярное соотношение $NaOH:CO(NH_2)_2$ = 1,5:1, температура 14о - 155^{0}С, время реакции 15 - 3о минут.

В настоящей работе приводятся данные по кинетике процесса гидролиза карбамида в щелочной среде гидроокиси натрия.

Исходя из кинетического уравнения для реакций первого порядка

$$\lg(1-\alpha) = -k\tau$$

где: α - степень гидролиза, доли;

к - константа скорости процесса гидролиза, мин.$^{-1}$;

τ - время реакции, мин.

а также опираясь на опытные данные, полученные для степени гидролиза карбамида, представленные ранее /6,7/, определялись константы скорости процесса гидролиза в описанных условиях. Значения полученных констант скорости находятся в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1.

Общая константа скорости гидролиза карбамида (к.10^3 мин$^{-1}$) при различных температурах, молярных соотношениях $NaOH:CO(NH_2)_2$ и концентрациях карбамида в растворе.

Концентрация карбамида, гр/л	Молярное соотн. $NaOH:CO(NH_2)_2$	Температура, °С						
		100	110	120	130	140	150	160
4	1,5 : 1	-	4,5	11,17	31	-	-	-
4	2 : 1	1,72	-	-	-	-	-	-
10	0,6 : 1	1,35	4,17	6,5	8	13	20	30
10	1 : 1	1,58	4	8,85	15	27	-	-
10	1,5 : 1	1,68	5,83	14,2	33	63	-	-
10	2 : 1	1,89	-	-	-	-	-	-
20	1 : 1	-	5,5	10,23	16,7	30,3	-	-
20	1,5 : 1	-	5,5	12,2	22,8	32	-	-
20	2 : 1	2,36	-	-	-	-	-	-
40	1,5 : 1	2,5	6	13,5	22,5	31,5	-	-
40	2 : 1	2,42	-	-	-	-	-	-

Из этих данных следует, что при одной и той же температуре и при данном соотношении $NaOH:CO(NH_2)_2$ константа скорости возрастает с повышением температуры.

Из графического представления изменения lg k в зависимости от молярного соотношения $NaOH:CO(NH_2)_2$ (рис.1) следует, что при одной и той же концентрации карбамида в растворе (10 гр/л) и данной температуре, постоянная скорости возрастает по мере увеличения молярного соотношения $NaOH:CO(NH_2)_2$. Это возрастание тем очевиднее, чем выше температура. Свыше 130°С подъём прямых остается неизменным, что указывает на непрерывный рост констант скорости в зависимости от молярного соотношения $NaOH:CO(NH_2)_2$.

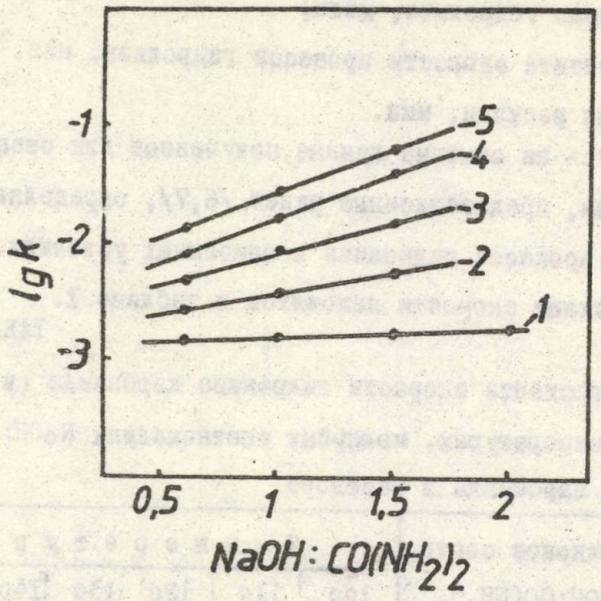


Рис.1. Зависимость lg k от молярного соотношения $NaOH:CO(NH_2)_2$ при концентрации карбамида 1о гр/л в исходном растворе и при различных температурах (^0C).

1- 1оо; 2- 11о; 3- 12о; 4- 13о; 5- 14о;

Графическое построение lg k от 1/T (рис.2) позволило определить энергию активации гидролиза в данных условиях. Полученные результаты приводятся в таблице 2.

Энергия активации при постоянной концентрации карбамида в исходном растворе возрастает по мере повышения молярного соотношения $NaOH:CO(NH_2)_2$. При данном соотношении $NaOH:CO(NH_2)_2$=1,5:1 энергия активации зависит от исходной концентрации карбамида и достигает минимального значения при концентрации около 2о гр/л карбамида (табл.2).

Значения энергии активации процесса гидролиза укладываются в пределы указанные в литературе /3-5/.

Как следует из рис.2, при концентрации карбамида 1о гр/л, зависимость lg k от 1/T составляет семейство прямых, пересекающихся в точке, соответствующей температуре 8о^0C. Это и есть темпе-

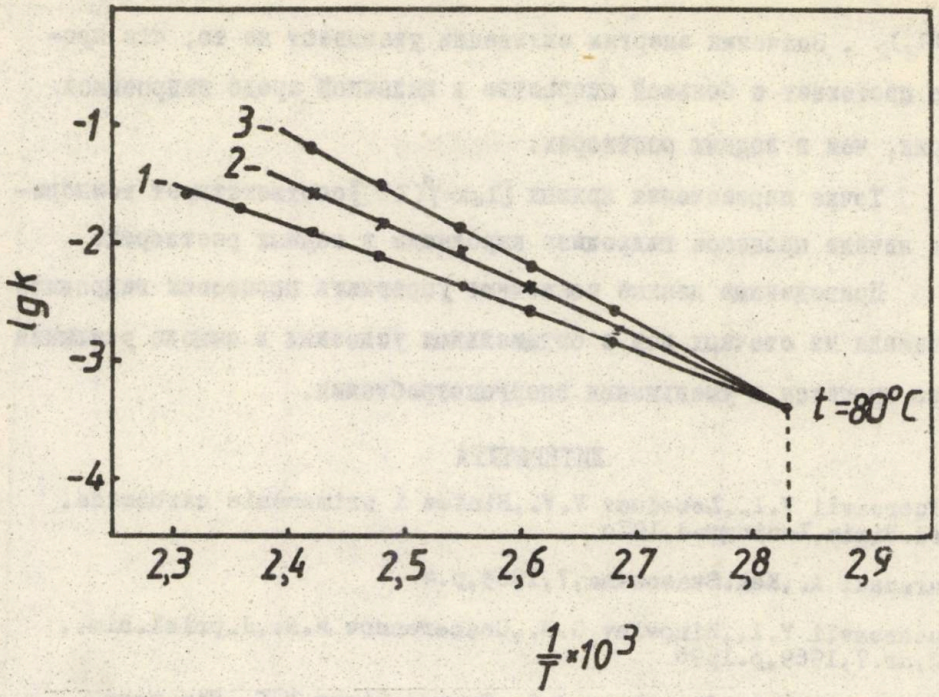


Рис.2. Зависимость lg k от 1/T при концентрации карбамида 1о гр/л в исходном растворе и различных молярных соотношениях

1- о,6:1; 2- 1:1; 3- 1,5:1.

ТАБЛИЦА 2.

Энергия активации, кДж/моль

Молярное соотношение $NaOH:CO(NH_2)_2$	Концентрация карбамида, гр/л			
	4	1о	2о	4о
о,6 : 1	-	67	-	-
1 : 1	-	86	75	-
1,5 : 1	124	1о5	75	1о5

ратура начала процесса гидролиза карбамида в водных растворах /8/.

В заключении установлено, что процесс гидролиза карбамида в щелочной среде гидроокиси натрия происходит по реакции первого порядка. Константы скорости зависят от молярного соотношения NaOH:

$CO(NH_2)_2$. Значения энергии активации указывают на то, что процесс протекает с бо́льшей скоростью в щелочной среде гидроокиси натрия, чем в водных растворах.

Точка пересечения кривых [$lgk=\varphi(1/T)$] соответствует температуре начала процесса гидролиза карбамида в водных растворах.

Приведенные данные позволяют управлять процессом гидролиза карбамида из сточных вод в оптимальных условиях в смысле усиления этого процесса и уменьшения энергопотребления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cucereavîi V.I.,Lebedeev V.V.,Sintez i primenenie carbamida, Izd.Himia,Leningrad,197o

2. Baranski A.,Kem.Stasowana,7,1963,p.4

3. Cucereavîi V.I,,Zinoviev G.N.,Coşcerencov N.N.,J.pricl.him., 42,nr.7,1969,p.1596

4. Bindejesingh B.,Cuznețova A.G.,Toroceşnicov N.S.,Him.prom., nr.1o, 1976,p.752

5. Sarbaev A.N.,Gherbert G.P.,J.pricl.him.,51,nr.9,1978,p.1925

6. Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.,Bul.şt. şi tehn. al I.P.T.V.Timişoara.Chimie, 27(41),1982, p.35

7. Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.,Bul.şt. şi tehn. al I.P.T.V.Timişoara .Chimie ,28(42), 1983

8. Iovi A.,Tehnologia îngrăşămintelor minerale,Ed.didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977 , p.263
Primită la redacție: 19 mai 1982

CERCETARI DE LABORATOR ASUPRA PROCESULUI DE HIDROLIZA A UREEI

Rezumat

In lucrare se prezintă datele referitoare la cinetica procesului de hidroliza a ureei in soluții apoase în mediu bazic de hidroxid de sodiu .Se redau valorile constantelor de viteză în funcție de parametrii studiați(concentrația ureei în soluția inițială,raportul molar $NaOH:CO(NH_2)_2$, temperatură) și valorile energiei de activare .

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

STUDIUM VON EINIGEN POLYMERISIERBAREN WEICHMACHERN FÜR PVC.I.SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINIGEN DIMETHACRYLATEN ALS WEICHMACHER

Manoviciu I.,Manoviciu Virginia,Ciopor Rozalia,Secoşan E.,
Gros I.,Coşeriu Carolina

Zur Herstellung von PVC - Produkten mit erhöhtem mechanischem Widerstand nach der Pastentechnik,hat sich die Anwendung von Substanzen die in der Gelierungsphase polymerisieren und gleichzeitig zur Erhaltung zeitbeständiger Pasten mit entsprechender Viskosität führen,als vorteilhaft erwiesen.Dafür wurden Etylenglykol - [1] und 1,3-Butilenglykoldimethacrylat [2] ,Trimetilolpropantrimethacrylat [2] ,eine Reihe von Oligoetherdimethacrylaten [2-8,11-14] ,Diallylphtalat und - Adipinat,Maleate,Fumarate und Acrylate [15] vorgeschlagen.Einige Autoren [4] pflegen die Modifizierung der linearen Thermoplaste mit polymerisierbaren Oligomeren als "zeitliche Plastifizierung" zu benennen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist das Studium des Verhaltens einer Reihe von aliphatischen Dimethacrylaten als polymerisierbare Weichmacher für PVC in Hinsicht der Erhaltung von neuen Abhängigkeiten zwischen Struktur und Eigenschaften.

1.Experimenteller Teil

Rohstoffe: Methacrylsäure 98 %,I.C.P.A.O.Mediaş, 1,4-Butandiol purum, B.D.H. (1), 1,5-Pentandiol purum,Merck (2), 1,6-Hexandiol purum,Fluka (3), 1,8-Octandiol purum,Merk (4), 1,1o-Decandiol purum, Fluka (5), Trietilenglycol 99,8 %, C.P.Ploieşti (6), Schwefelsäure p.a.,Reactivul Bucureşti, p-Toluensulfonsäure p.a.,Merck und Schwefelblüte.

Arbeitsweise: Die Estersynthesen wurden nach einem azeotropen Veresterungverfahren (in Gegenwart von Benzen),in sauer Katalyse (H_2SO_4, 2 % im Verhältnis zu Methacrylsäure) vorgenommen. Um die

thermische Polymerisierung der Ester zu verhindern,wurde Schwefel in 5 % - igem Verhältniss zur Methacrylsäure benutzt.Der Umsetzungsgrad ist 94 - 1oo %.In Fortsetzung wurden bei der Verarbeitung der Ester alkaline Waschungen (wässrige 5 %-ige Na_2CO_3 Lösung), sowie Warmwasserwaschungen (3o°C) vorgenommen,die von einer 2-stündigen Entflüchtigung,bei 3o-4o°C und 1o-12 mm Hg, gefolgt wurden.

2.Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeitsbedingungen für die Estersynthesen sind in Tab.1, und ihre Grundeigenschaften in Tab.2 enthalten.

Aus Tab.1 geht hervor dass in allen Fällen,der Umsetzungsgrad, der nach der aus dem System abgesonderten Wassermenge errechnet wurde,sehr hoch ist (> 94 %), und dass die Esterausbeute zwischen 61-83 % liegt.Die Verluste zu Produkt sind auf die teilweise Polymerisierung an den Kolbenwänden so wie auf die Waschungen zurückzuführen.

Tab.2 ergibt dass die Substanzen als Weichmacher für PVC verwendet werden können,da sie flüssig sind und einen entsprechenden Reinheitsgrad aufweisen.Ihre Aktivität weist auf ein gutes Verhalten bei der thermischen Polymerisierung hin, also ist ihre Polymerisierung in der Gelierungsphase der PVC - Pasten vorauszusehen.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der synthetisierten Diester beweist ihre Struktur.Die aufgezeichneten Spektren enthalten folgende charakteristische Banden :

$\gamma^{asim}_{CH_3}$ = 29oo cm^{-1}, $\gamma^{asim}_{CH_2}$ = 293o cm^{-1}, $\delta^{sim}_{CH_3}$ = 139o cm^{-1}, δ_{CH_2} = 145o und 725 cm^{-1}, $\gamma_{=C-H}$= 3o8o cm^{-1},(Vinylidengruppe), $\gamma_{C=O}$ =172o cm^{-1}, γ_{C-O} = 128o und 115o cm^{-1} (charakteristisch für Methacrylate) und γ_{C-O-C} = 11oo cm^{-1} (im Falle des Triethylen glycoldimethacrylats).

3.Die Beurteilung der Dimethacrylate als Weichmacher für PVC

Das Verhalten der synthetisierten Dimethacrylate als Weichmacher für PVC wurde,nach den,in den Forschungslaboratorien für dieses Gebiet,üblichen Methoden,getestet.Die Werte der kritischen Lösungstemperatur (DIN 5340 8/66), des maximalen Drehmoments (ASTM 2538/68) und der Gelierungszeit (ASTM 2538/68) weisen auf eine gute Verträglichkeit und Gelierungskapazität dieser Diester mit PVC hin, und erlauben ihren Einschluss in die

Synthesebedingungen für einige Dioldimethacrylate — Tabelle 1

Di-ester[x]	Reaktanten: Methacrylsäure Mol	Methacrylsäure g	Glykol Mol	Glykol g	H_2SO_4 Mol	H_2SO_4 g	Schwefel Mol	Schwefel g	Reaktionsmedium Benzol ml	Gebildetes Wasser errechnet ml	Gebildetes Wasser erhalten ml	Umsetzung %	Erhaltenes Produkt g	Wirkungsgrad (zu Glykol) %
1	1,1	94,6	o,5	45	o,o19	1,9	o,156	5	15o	18	17	94,44	71,o	63,oo
2	1,1	94,6	o,5	52	o,o19	1,9	o,156	5	15o	18	17,5	97,22	73,5	61,25
3	1,1	94,6	o,5	59	o,o19	1,9	o,156	5	15o	18	18	1oo	92,5	72,8o
4	o,36	32,4	o,18	25	o,oo6	o,64	o,o5o	1,62	15o	6,16	6	97,4o	48,3	72,5o
5	1,1	94,6	o,5	87	o,o19	1,9	o,156	5	15o	18	18	1oo	123,o	8o,oo
6	1,1	94,6	o,5	75	o,o19	1,9	o,156	5	15o	18	17,5	97,22	94,o	83,18

x) Die Ziffern entsprechen der Reihenfolge im Abschmitt " Rohstoffe".

Einige Eigenschaften der synthetisierten Dimethacrylate — Tabelle 2

Diester[x]	Aussehen	M g/Mol	Dichte g/cm^3	Aktivität sek.	Verseifungszahl mg KOH/g errechnet	Verseifungszahl mg KOH/g erhalten	Säurezahl mg KOH/g
1	flüssig	226	1,o263	6o	495,5o	485,78	o,3o1
2	flüssig	24o	1,o126	6o	466,66	449,27	o,2o9
3	flüssig	254	o,9997	6o	44o,9o	431,34	o,15o
4	flüssig	282	o,9829	6o	397,15	387,36	o,2oo
5	flüssig	31o	o,9645	6o	361,28	359,o3	o,186
6	flüssig	286	1,o79o	6o	391,6o	379,18	o,65o

x) Die Benzeichnungen entsprechen Tab.1

Reihe primären gelierenden Weichmacher.

Es muss hervorgehoben werden dass,obwohl die untersuchten Dimethacrylate der Reihe der "umgekehrten Weichmacher" angehören, verzeichnen sie eine etwas bessere Verträglichkeit mit PVC,als der direkte als Etalon geltende Weichmacher DOP (s.Tab.3).

Die Werte der Kritischen Lösungstemperatur (KLT) der synthetisierten Diester — Tabelle 3

Diester[x]	1	2	3	4	5	6	Etalon DOP
KLT, °C	11o-113	1o8-11o	1o8-111	1o5-1o7	1o6-11o	1o7-1o9	115-12o

[x]Die Bezeichnungen entsprechen Tab.1

Abb.1 widergibt,als Beispiel,das Brabenderdiagramm für PVC-Triethylenglykoldimethacrylatcompound im Vergleich zur Etalonkurve.Die Zusammensetzung des Compounds war folgende: PVC-Susp. (K=67) 1oo Tl.,Weichmacher 5o Tl. und Pb(IV)-Stearat o,6 Tl.

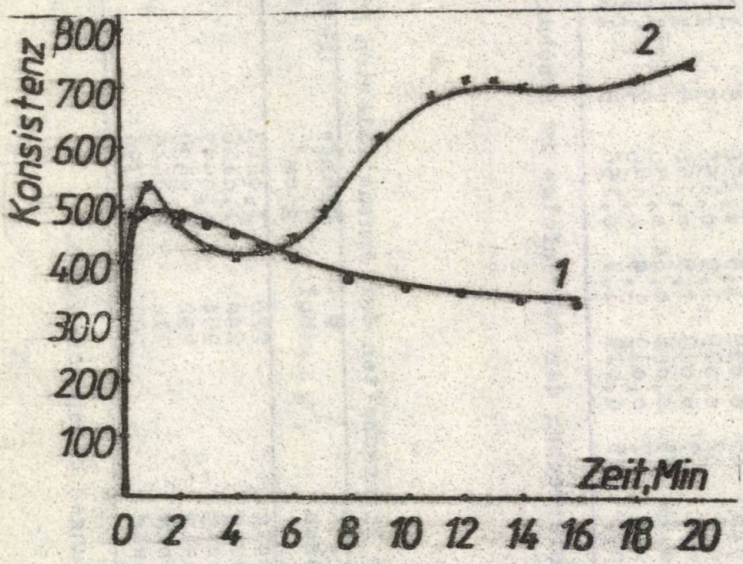
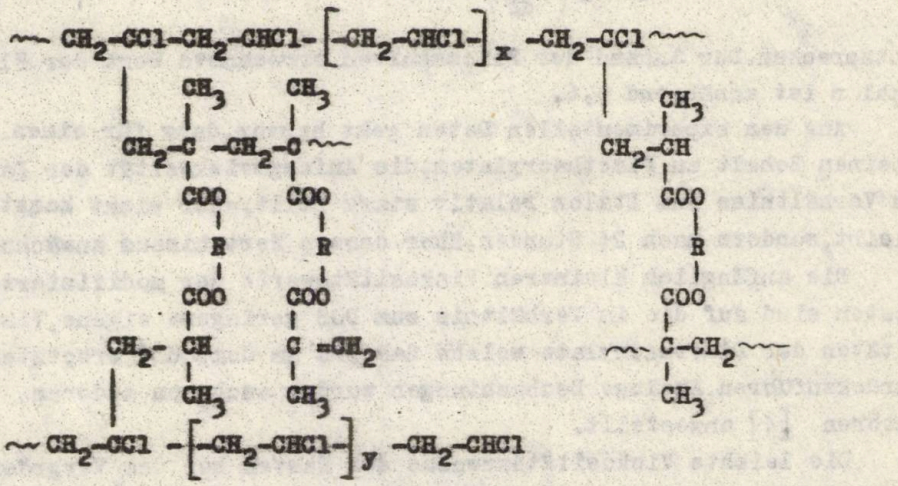


Abb.1. Das Brabenderdiagramm für den PVC-Triethylenglykoldimethacrylat - (Kurve 2) und PVC-Dioctilphthalatcompound (Kurve 1) bei T = 14o°C

Kurve 2 macht klar ersichtlich,dass die Konsistenz der Masse nach ca. 4 Min., infolge der Vernetzung des Weichmachers,bedeutend steigt,wobei auch die Möglichkeit einer Propfvernetzung [14,16] besteht.Analoge Kurven wurden auch für die anderen synthetisierten

Dimethacrylate erhalten.

Die Strukturen die sich in Gegenwart der untersuchten Weichmacher bilden können verschieden sind. Eine mögliche Struktur ist beispielsweise folgende, wobei R der Diolrest aus dem Dimethacrylat ist:



Da für Vinylplastisole, Produkte mit geringem Vernetzungsgrad (vulkanisiertem Kautschuk analoge) vorteilhaft sind, wurde das Verhalten von einigen PVC-DOP-Compounden im Brabenderplastograf studiert, wobei 1 % des DOP mit den synthetisierten Dimethacrylaten ersetzt wurde. Diese kleine Menge hat weder das Erfassen des Vernetzungseffektes der Dimethacrylate erlaubt noch praktisch die Gelierungskarakteristika der untersuchten Compounde verändert.

Durch das Ansteigen der Dimethacrylatmenge bis auf 5 % wurde das Prinzip der "zeitlichen Plastifizierung" [4] auf einigen für den Rotationsguss typischen Zusammensetzungen versucht. Dabei wurde ein Teil des sekundären Weichmachers (DOS) der Standardrezeptur, mit 1-5 % Dimethacrylat, Tab. 4 entsprechend, ersetzt.

Bezeichnungen der PVC-Pasten mit Dimethacrylatanteil Tabelle 4

-Dimethacrylat	Von Dimethacrylat ersetzte DOS-Prozente					
	0%	1%	2%	3%	4%	5%
	Etalon					
1,5-Pentandiol-	2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
1,6-Hexandiol-	3	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
1,1o-Decandiol-	5	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5

Die Erhaltenen Pasten wurden einem rheologischem Studium unterworfen.

Es ist festzustellen dass im vorgenommenen Bereich der Schergefällen,alle Pasten ein nicht-Newtonisches,pseudoplastisches Verhalten aufweisen,also der Gleichung Ostwald - de Waele

$$\tau = m\left(\frac{dv}{dr}\right)^n$$

entsprechen.Der Anhand der Fliesskurven errechnete Wert der Fliesszahl n ist annähernd o,6.

Aus den experimentellen Daten geht hervor,dass für einen kleinen Behalt an Dimethacrylaten,die Anfangsviskosität der Pasten im Verhältniss zum Etalon relativ stark fällt,aber nicht konstant bleibt,sondern nach 24 Stunden,über dessen Wert hinaus anwächst.

Die anfänglich kleineren Viskositätswerte der modifizierten Pasten sind auf die im Verhältnis zum DOS geringere eigene Viskositäten der Dimethacrylate welche das DOS im Compound ersetzten, zurückzuführen.Analoge Beobachtungen wurden auch von anderen Autoren [4] angestellt.

Die leichte Viskositätsanwuchs der Pasten bei dem Vergrössern des Anteils an Dimethacrylat,sowie der bedeutende Anwuchs der Viskosität in der Zeit,ist natürlich auf das Ersetzen eines sekundären Weichmachers (DOS) durch einen primären (Dimethacrylat) zurückzuführen.Im selben Sinn wird die Pastenviskosität auch von der Bildung von Dimethacrylatassoziaten [4,5,1o] beeinflusst (Abb.2).Die Grösse dieser Assoziate wächst mit dem Anstieg der Dimethacrylatkonzentration der Pasten.

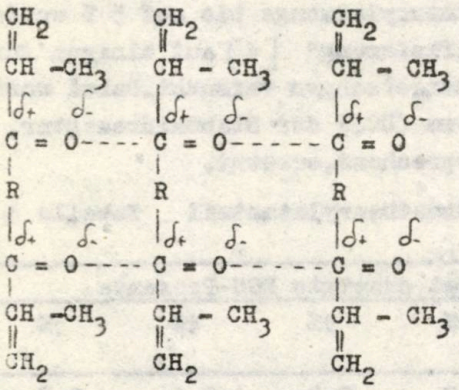


Abb.2.Dimethacrylatassoziate

Die Pasten aus Tab.4 wurden zu Platten mit einer Dicke von 3 - 4 mm gegossen,und haben bei 17o°C, 2o Minuten geliert.Anhand

dieser Platten wurden eine Reihe mechanisch - physischer Eigenschaften untersucht. Tab.5 wiedergibt beispielsweise die Werte der Shore - Härten.

Die Werte der Shore-Härte der gelierten Compounde — Tabelle 5

Probe[x]	° Sh	
	3 Sek.	1o Sek.
2.1	59	57
2.2	57	55
2.3	58	58
2.4	55	53
2.5	53	52
3.1	57	55
3.2	58	57
3.3	56	55
3.4	58	57
3.5	58	57
5.1	58	56
5.2	58	57
5.3	57	55
5.4	54	52
5.5	53	52
Etalon	49	46

x) Die Bezeichnungen entsprechen Tab.4

Die experimentellen Daten weisen auf kleine Unterschiede zwischen der Etalonprobe und den Dimethacrylatproben hin, wobei die letzteren eine um einige Einheiten grösseren Härte aufweisen.

Anhand der Dimethacrylatproben wurde festgestellt dass die Reissdehnung kleiner ist und das Elastizitätsmodull bei loo % - iger Dehnung, sowie die Reissfestigkeit nur um weniges grösser sind.

Die experimentellen Fehler, im Falle der Verwendung kleiner Dimethacrylatmengen (1-5 %) erlauben das erkennen der Gesetzmässigkeit ihres Struktur und Mengeneinflusses auf die mechanischen Eigenschaften der gelierten Compounde nicht.

4. Schlussfolgerungen

Es wurde eine Reihe von sechs aliphatischen Glykoldimethacrylaten hergestellt. Ihrer Struktur gemäss gehören sie zur Klasse der "umgekehrten" Weichmacher, sind jedoch zur selben Zeit polymerisierbare Weichmacher. Es wurde bewiesen das sie Eigenschaften der primären Weichmacher aufweisen. Das Compoundstudium von PVC und kleinen Mengen (1-5 %) an 1,5-Pentandiol-, 1,6-Hexandiol, bzw. 1,1o- Decandioldimethacrylat ermöglichte nicht die Erkenntnis einer klaren Gesetsmässigkeit bezüglich der Struktur und des Mengeneinflusses dieser auf die mechanischen Eigenschaften der gelierten Compounde.

LITERATU

1. Palma G.,Carenza M.,Pollini C., Eur.Polymer J.,16(4),1980, 333

2. Darby J.R.,Sears K.J.,in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology",Ed.Mark H.F.,Gaylord N.G.,Bikales N.M., Intersci.Publ.,John Wiley and Sons,New York,London,Sydney, Toronto,vol.10,S.293.

3. Gorshkov V.S.,Komlev V.K.,Glotova N.A.,Shapiro T.M., Khmelevskaya T.A.,Plast.Massy,1977 (6),8

4. Mezhikovskii S.M.,Berlin A.A.,Gorshkov V.S.,Shapiro T.M., Glotova N.A.,Komlev V.K.,Plaste u Kautschuk,25(8),1978, 444;25(10),1978,566.

5. Shapiro T.M.,Gorshkov V.S.,Glotova N.A.,Komlev V.K., Berlin A.A.,Mezhikovskii S.M.,Vysokomol.Soed.,Ser.A,20(2) 1978,420.

6. Gorshkov V.S.,Shapiro T.M.,Glotova N.A.,Pflaumer O.F., Gorshkov S.V.,Plast.Massy,1979 (7), 21.

7. Gorshkov V.S.,Izyumov D.B.,Komlev V.K.,Vysokomol.Soed., Ser.A.,21(5),1979,1091.

8. Steinberg Ya.A.,Lebedev G.A.,Zukova Z.N.,Paikachev Yu.S., Izv.Vyssh.Ucheb.Zaved.,Khim.i Khim.Techn.,25(12),1982,1517.

9. Sheshukov A.A.,Yakolev A.D.,Shibalovich V.S.,Golikov V.I., Mogilievich M.M.,Lakokrasoch.mater.ich.primen.,1975(5),13.

10. Berlin A.A.,Vysokomol.Soed.,Ser.A.,12(10),1970,2313.

11. Hodjevanov F.F.,Riskina M.A.,Alter Yu.M.,Chekanova G.I., Novikova S.P.,Spelmanis G.R.,Plast.Massy,1978(12),28.

12. Mozukhin V.B.,Balakirskaya V.L.,Plast.Massy,1981(6),58

13. Gorshkov S.V.,Shapiro T.M.,Plast.Massy,1981(4),35.

14. Gorshkov V.S.,Shapiro T.M.,Plast.Massy,1981 (1),25.

15. Sears J.K.,Darby J.R.,"Technology of Plasticizers" John Wiley and Sons,New York,Chichester,Brisbane,Toronto, Singapore,1982,S.911,1052.

16. Schuler M.T.,Lonza A.G.,Kunststoffe,11,1975,13.

Eingegangen am : 25 Ianuar 1984

STUDIUL UNOR PLASTIFIANTI POLIMERIZABILI PENTRU PVC.I.SINTEZA SI CARACTERIZAREA CA PLASTIFIANTI A UNOR DIMETACRILATI

Rezumat

S-a sintetizat o serie de şase dimetacrilaţi ai unor glicoli alifatici.Prin structură,aceştia aparţin plastifianţilor de tip "invers",fiind,în acelaşi timp,plastifianţi polimerizabili.S-a dovedit că ei posedă proprietăţi de plastifianţi primari.Studiul compoundurilor cu PVC,cuprinzînd cantităţi mici (1-5%) de dimetacrilaţi,nu permite evidenţierea unor legităţi certe,privind influenţa structurii şi cantităţii acestora asupra proprietăţilor mecanice ale compoundurilor gelifiate.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

BEITRAGE ZUR BESTIMMUNG DER THERMISCHEN BESTANDIGKEIT VON ORGANISCHEN WARMETRAGERN

Gropşian Z., Eliu-Ceauşescu V., Iovi Ludmila

Zur Charakterisierung der organischen Stoffe die als Wärmeträger Verwendung finden, muss deren thermische Beständigkeit erfasst werden [1]. Diese wird üblicherweise unter statischen Bedingungen bestimmt, wobei eine Probe bei der jeweiligen Testtemperatur thermostatiert wird und die chemische Umwandlung des Wärmeträgers analytisch verfolgt wird [2,3].

Zur Charakterisierung der thermischen Beständigkeit während der Wärmeübertragung wurde ein Apparat originaller Bauart angefertigt und experimentiert. Das Schema des Apparats ist in der Abb.1 wiedergegeben. Der Apparat hat drei Hauptbestandteile: die Pyrolysezelle die in einem Metallthermostaten untergebracht ist, elektrische Umwandler und Messgeräte und eine Gasbürette.

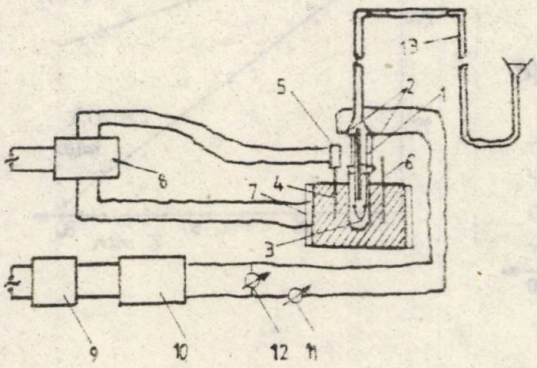


Abb.1. Das Schema des Apparats.
1- Messzelle;
2- Electroden;
3- Krackfaden (Ni,Fe);
4- Metallthermostat;
5- Kontaktthermometer;
6- Kontrollthermometer;
7- Heizelement;
8- Regler;
9,10- Transformatoren;
11- Amperemeter;
12- Voltmeter;
13- Gasbürette.

Die Pyrolysezelle (1) ist ein gläsernes Probierglas welches an einen Luftkühler angeschlossen ist. In die Zelle dringen zwei dickere Kupferelektroden bis unter die Oberfläche der Testflüssigkeit. Die Elektroden werden durch einen dünnen Draht ver-

bunden, der aus einem Metall besteht dessen Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit gross und bekannt ist (Fe,Ni). Dieser dünne Draht wird elektrisch erwärmt, wobei er sowohl die Rolle hat den Krackprozess in der ihn umgebenden Flüssigkeit auszulösen als auch als Messelement verwendet wird. Dabei wird sein Widerstand gemessen, was die Berechnung der Temperatur des Drahtes ermöglicht.

Durch die Messung des Volumens der Krackgase wird die Gas schwindigkeit der Zersetzung der Testsubstans erhalten.

Der bisher beschriebene Apparat wurde zur Charakterisierung folgender Wärmeträger eingesetzt: Fischöl, Dodecylbenzen, ein Mineralöl und gemische von alkyl-aryl-Verbindungen. Die erhaltenen Daten sind in der beiliegenden Tabelle angeführt. Unsere Tabelle enthält neben den angeführten Grössen auch noch die berechneten Werte der partiellen Wärmeübertragungskoeffizienten α. In den Abbildungen 2 und 3 sind einige der Bestimmungen als Beispiele angeführt. Hier wurden an der Ordinate die Höhe der

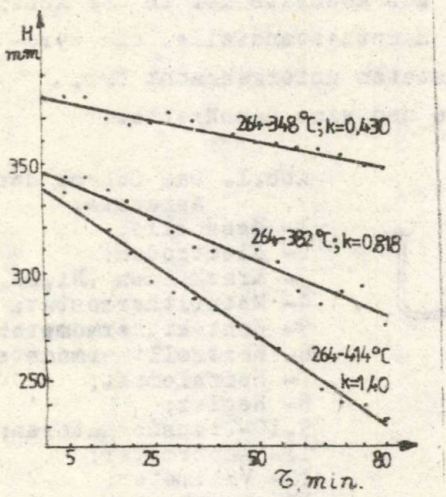


Abb.2. Dodecylbenzen bei 264°C.

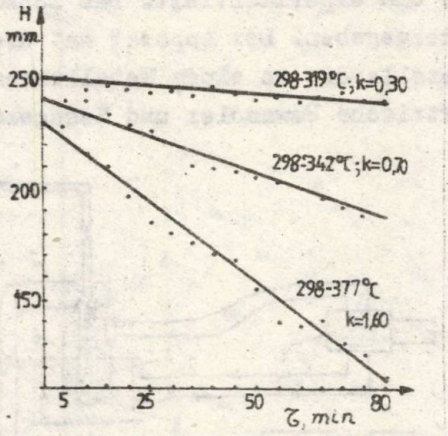


Abb.3. Mineralöl als Wärmeübertragungsmittel.

Parafinölsäule auf der abszisse die Zeit dargestellt. Die Messungen können als Gerade interpretiert werden, deren Steigung die Zersetzungsgeschwindigkeit misst. Jede Testflüssigkeit wurde bei verschiedenen Temperaturen in der Masse der Testflüssigkeit wie

Wärmestabilitätsdaten. Tabelle 1.

Wärmeträger	Badtemperatur °C	Temperatur des Drahtes °C	k	E kJ/mol	α W/m^{2}K
	221	252	0		1130
		292	0,133		1990
Fischöl	271	298	0,210	47,3	1990
		367	1,1		2500
		412	1,72		2787
	230	315	0		1990
		352	0,174	100,1	2867
		408	0,93		3025
Dodecylbenzen	264	348	0,43		95
		382	0,818	59,9	302
		404	1,40		963
	297	360	0,80		40
		388	1,27	62,4	97
		410	2,0		300
	225	242	0		11242
		262	0	93,8	5915
		304	0		2993
Mineralöl	252	284	0		6512
		301	0	93,8	4872
		331	0,266		3853
		343	0,555		3343
	298	319	0,30	93,4	19347
		342	0,70		10987
		377	1,60		7006
	228	241	0		12985
		278	0		5199
		316	0,33		4617
Alchylaryl	250	265	0	32,2	12100
gemische		283	0,30		8540
		349	0,63		5550
	298	324	0,66	34	19900
		374	1,1		10030
	233	275	0		4070
		310	0,33	74,5	3200
		325	0,47		3150
	251	281	0,133		6250
		304	0,434	62,4	6100
		350	0,60		5700

auch bei verschiedenen Temperatur des Drahtes verfolgt. Die Temperatur des Drahtes wurde indirekt aus den Messungen seines Widerstandes erhalten, wobei die Beziehung:

$$t = \frac{\frac{U}{I} + R_o(t_o\beta - 1)}{\beta R_o} \qquad (1)$$

Anwendung fand. Hier gilt: t - Temperatur des Drahtes; U- angelegte Spannung (V); I- die im Draht vermessene Strohmstärke (A); R_o- der Widerstend des Pyrolysedrahtes bei der Bezugstemperatur Ω;

t_o - die Bezugstemperatur; β- der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes.

Zur kompletten Erfassung der kinetik der Pyrolyse der Testsubstanzen wurde die Arheniusische Gleichung verwendet:

$$K = A \cdot e^{-E/RT}$$

Hier gilt: k- die Geschwindigkeitskonstante der Pyrolyse; A-Vorexponentieller Faktor; E- Aktivierungsenergie der Zersetzung, J/mol; R- universelle Gaskonstante, J/mol.K; T- die Absoluttemperatur des Drahtes, K.

Die Abb.4 stellt die Daten über die Zerfallsgeschwindigkeit der untersuchten Stoffe vergleichend dar.

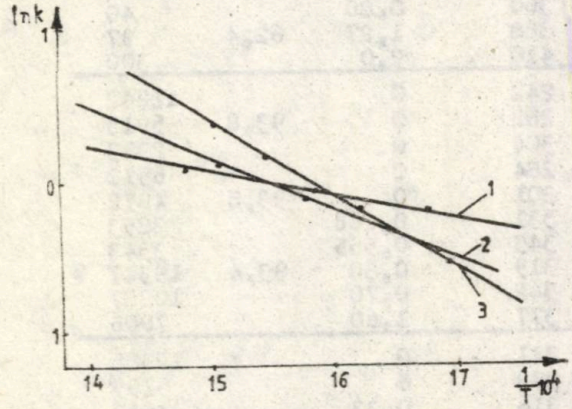


Abb.4.Vergleichende Daten
1-Alchylaryl gemische;
2-Dodecylbenzen;
3-Mineralöl.

Zusammenfassend kann also hervorgehoben werden dass der beschriebene Apparat zur besseren Charakterisierung von Wärmeträgern geeignet ist. Dabei kann in relativ kurzer Zeit ein Vergleich der thermischen Beständigkeit des Wärmeträgers während der Wärmeübertragung durchgeführt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1.Bender W., Reiter P., Chemiker Zeitung, 95(13), 1971, p.586-93

2.Morris G., Pat. US 3523114/1968

3.Kristcenko P., Atomia energhia, 8, 1960, p.124-48
Eingegangen am: 30 Januar 1984

STUDII PRIVIND STABILITATEA AGENTILOR DE TRANSFER TERMIC

Rezumat

In vederea unor determinări de stabilitate asupra agenţilor de transfer termic s-a construit un aparat original, bazat pe urmărirea transferului de căldură şi a cracării produse de un fir metalic cald imersat în lichidul studiat. Incălzirea firului se realizează electric. Tot pe cale electrică se măsoară supraîncălzirea acestuia faţă de mediul testat, care este menţinut la temperatură constantă. Progresarea descompunerii termice se urmăreşte analitic prin măsurarea gazelor formate la cracare şi prin variaţia coeficientului parţial de transfer termic.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
TOM 29(43) CHIMIE 1984

THERMOVISCOSIMETRIC-METHOD FOR CONTINUAL GAS-ANALYSIS VI. THE USE OF THE THERMOVISCOSIMETRIC-METHOD AT THE CONCENTRATION MEASUREMENT OF A COMPONENT OF A TERNAR GAS-MIXTURE.

Perju Delia, Klepp F.C., Todincă T.

In this paper, the authors present the theoretical considerations referring to the possibility of using the thermoviscosimetric-method to measure the concentration of a component in a ternar gas-mixture. The theoretical basis and the possibilities to materialize this method, were presented in previous papers [1,2,3].

The thermoviscosimetric-method can be used to measure the concentration of a component in a ternar gas-mixture, on condition that one of the three components does not change, its volume-concentration during the measurement, so n_3= const. and $o \leq n_1 \leq 1-n_3$.

An other condition that must be accomplished in this situation, is the fact that the 3rd component should not have a ratio c_p/η equal or near to any of the other two components.

In order to calculate the dependence $u/u_o = f(n_1)$ in this case, the relations (1), [1,2,3] are used :

$$u = B' \frac{c_{p\,a}}{\eta_a} \; ; \quad m_1 + m_2 + m_3 = 1 \; ; \quad n_1 + n_2 + n_3 = 1 \qquad (1)$$

where : m_1, m_2, m_3 = mass-ratios of the three components; n_1, n_2, n_3 = = molar (volume)-ratios of the three components.

In the case of ternar gas-mixtures, the specific heat of the mixture is given by the relation (2) [4] :

$$c_{p_s} = m_1 c_{p_1} + m_2 c_{p_2} + m_3 c_{p_3} \qquad (2)$$

where : c_{p_s}, c_{p_1} ... represent the specific heat of the gas-mixture, of the three components respectively $\left[J/kg^{\circ}c\right]$.

Replaceing the mass-ratios with the volume-ratios relation (2) becomes :

$$c_{p_s} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\mu_i n_i}{\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3} c_{p_i} \qquad (3)$$

Because $n_2 = 1 - n_1 - n_3$, relation (3) becomes :

$$c_{p_s} = \frac{n_1(\mu_1 c_{p_1} - \mu_2 c_{p_2}) + n_3(\mu_3 c_{p_3} - \mu_2 c_{p_2}) + \mu_2 c_{p_2}}{n_1(\mu_1 - \mu_2) + n_3(\mu_3 - \mu_2) + \mu_2} \qquad (4)$$

Molecular-mass of the mixture is calculed with the relation :

$$\mu_s = n_1(\mu_1 - \mu_2) + n_3(\mu_3 - \mu_2) + \mu_2 \qquad (5)$$

Molar specific-heat of the gas-mixture is given by the relation :

$$C_{p_s} = c_{p_s} \cdot \mu_s = n_1 \cdot (C_{p_1} - C_{p_2}) + n_3(C_{p_3} - C_{p_2}) + C_{p_2} \qquad (6)$$

The viscosity of the ternar mixture is calculated with the relation used in [3,4] replaceing the value of n_2 :

$$\eta_s = \frac{n_1(\eta_1\sqrt{\mu_1 T_{1cr}} - \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}) + n_3(\eta_3\sqrt{\mu_3 T_{3cr}} - \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}) + \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}}{n_1(\sqrt{\mu_1 T_{1cr}} - \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}) + n_3(\sqrt{\mu_3 T_{3cr}} - \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}) + \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}} \qquad (7)$$

Using the relations (3), (5), (6) and (7), the first relation (1) becomes :

$$u = B' \frac{a_1 a_4 n_1^2 + (a_3 a_4 + a_1 a_6) n_1 - (a_2 a_4 + a_1 a_5) n_1 n_3 + (a_3 a_5 + a_2 a_6) n_3 + a_2 a_5 n_3^2 + a_3 a_6}{a_7 n_1 + a_8 n_3 + a_9} \qquad (8)$$

The terms which appear in this relation have the following significances :

$a_1 = C_{p_1} - C_{p_2}$; $a_4 = \sqrt{\mu_1 T_{1cr}} - \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$; $a_7 = \eta_1\sqrt{\mu_1 T_{1cr}} - \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$;

$a_2 = C_{p_3} - C_{p_2}$; $a_5 = \sqrt{\mu_3 T_{3cr}} - \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$; $a_8 = \eta_3\sqrt{\mu_1 T_{1cr}} - \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$;

$a_3 = C_{p_2}$; $a_6 = \sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$; $a_9 = \eta_2\sqrt{\mu_2 T_{2cr}}$.

We observe, from the form of the dependence (8), that in case of the ternary gas-mixtures too, when n_3 = constant, the unbalance-tension of the electronic debitmeter is a univocal function of the volume concentration of the analysed component n_1 .

If the concentration of the component to be analysed is null, $n_1 = o$, the relation (8) takes the form :

$$u_o = B' \frac{a_2 a_5 n_3^2 + (a_3 a_5 + a_2 a_6) n_3 + a_3 a_6}{a_8 n_3 + a_9} \qquad (9)$$

Writing the ratio between the relations (9) and (8) we obtain the following relation :

$$\frac{u}{u_0} = \frac{A_1 n_1^2 + A_2 n_1 + A_3}{A_4 n_1 + A_5} \qquad (10)$$

where A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 are constant factors calculated from the terms $a_1, a_2 - a_8$ and a_9 in accordance with the relations

$A_1 = a_1 a_4 a_8 n_3 + a_2 a_4 a_9$; $A_2 = a_3 a_4 a_9 + a_1 a_6 a_9 + n_3 (a_3 a_4 a_8 + a_1 a_6 a_8 + a_2 a_4 a_9 + a_1 a_5 a_9) + n_3^2 (a_2 a_4 a_8 + a_1 a_5 a_8)$; $A_3 = n_3^3 a_2 a_5 a_8 + n_3^2 (a_3 a_5 a_8 + a_2 a_6 a_8 + a_2 a_5 a_9) + n_3 (a_3 a_6 a_8 + a_3 a_5 a_9 + a_2 a_6 a_9) + a_3 a_6 a_9$; $A_4 = a_3 a_6 a_7 + n_3 (a_3 a_5 a_7 + a_2 a_6 a_7) + a_2 a_5 a_7 n_3^2$; $A_5 = a_2 a_5 a_8 n_3^3 + (a_3 a_5 a_8 + a_2 a_6 a_8 + a_2 a_5 a_9) n_3^2 + (a_3 a_6 a_8 + a_3 a_5 a_9 + a_2 a_6 a_9) n_3 + a_3 a_6 a_9$.

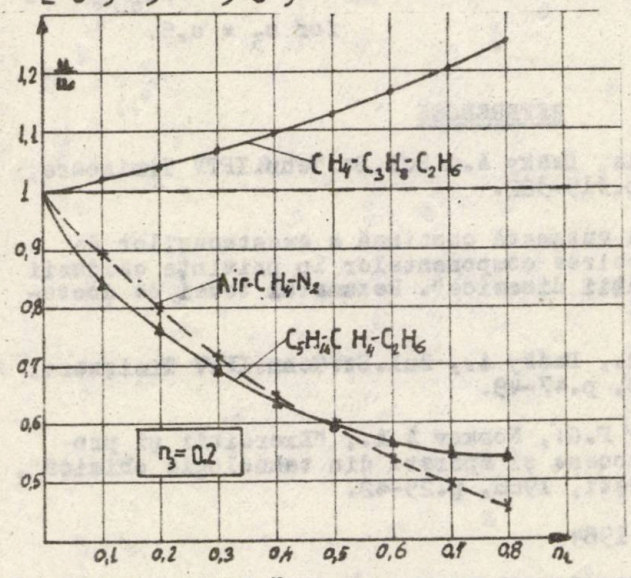


Fig.1. Dependence $\frac{u}{u_0} = f(n_1)$ for $n_3 = 0,2$

In figures 1,2 and 3 are presented dependences $u/u_0 = f(n_1)$ for ternary mixtures : air - methane - nitrogen ; methane - propane - ethane ; penthane - methane - ethane for constant values of n_3 ($n_3 = 0,2$; $0,4$; $0,6$).

As well as in case of the binar gas-mixtures, relation (10) does not include terms which depend on the dimensions of the capilar tube, of the electronic debitmeter respectively. Consequently, this relation has a general nature too characterizing the thermoviscosimetric - method, achieved with electric output-signal.

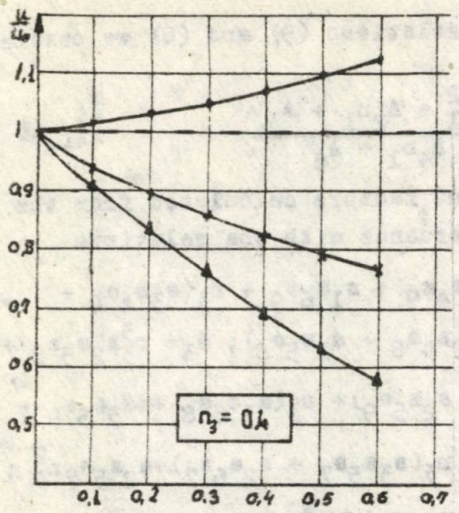


Fig.2. Dependence $\frac{u}{u_0} = f(n_1)$ for $n_3 = 0,4$.

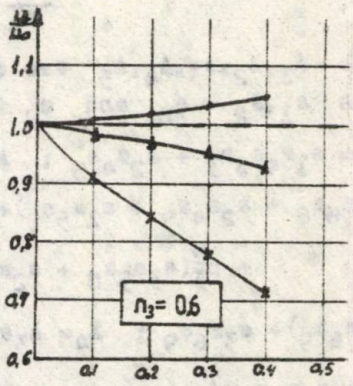


Fig.3. Dependence $\frac{u}{u_0} = f(n_1)$ for $n_3 = 0,6$.

REFERENCES

1. Minges R., Perju Delia, Deaky A., Bul.St.Tehn.IPTV Timişoara, F.1. Tom 2(36),1977,p.319-322.

2. Perju Delia, "Analiza automată continuă a amestecurilor de gaze, bazată pe deosebirea componentelor în privinţa căldurii molare şi a vîscozităţii dinamice". Rezumatul tezei de doctorat, I.P. Iaşi, 1977.

3. Perju Delia, Minges R., Deaky A., Bul.St.Tehn.IPTV Timişoara, F.1. Tom 23(37), 1978, p.47-49.

4. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A., "Exerciţii şi probleme la cursul de procese şi aparate din tehnologia chimică", Ed.Did.şi Ped. Bucureşti, 1966, p.25-42.

Received: 1 february 1984

METODĂ TERMOVISCOZIMETRICĂ PENTRU ANALIZA CONTINUĂ A AMESTECURILOR DE GAZE

Rezumat

In lucrare autorii prezintă consideraţii teoretice referitoare la posibilitatea de aplicare a metodelor termoviscozimetrice pentru măsurarea concentraţiei unui component într-un amestec ternar de gaze. Metoda teoretică expusă este aplicată experimental în cazul următoarelor amestecuri ternare : aer-metan-azot ; metan-propan-etan ; pentan-metan-etan.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

EFFECTS OF AMPHOTERIC CATALYSTS UPON THE KINETICS OF THE REACTION OF N-BUTYL STEARATE FORMATION AND HYDROLYSIS

Poraicu M., Meroa E., Păcurariu C., Tribunescu P.

The use of amphoteric catalysts in ester fabrication is given special attention in the industry of plasticizers [1-5].

Although amphoteric catalysts display convenient catalytic activity only at higher temperatures than those used in the presence of acid catalysts, the technical and economic advantages concerningthe quality of the product justify their use in the above-mentioned process. The data to be found in references chiefly refer to the technological conditions of ester fabrication, the kinetic studies on esterification in the presence of amphoteric catalysts are fragmentary.

In a previous paper [1], we presented the working conditions and the results obtained by using calcium and zinc acetates, respectively, in the esterification of stearic acid with N-butanol.

This paper presents the results obtained in the kinetic study of the reaction of N-butyl stearate formation in the presence of the following acetates; $(CH_3COO)_2Pb$, $(CH_3COO)_2Cd$ and $(CH_3COO)_2Mg$.

1 Experimental conditions

The experimental determinations have been carried out in a closed system when the reaction tends to equilibrium.

The conversion degree in the reaction has been checked by acidity titration with KOH 0.1 N alcoholic solution. The reactants, stearic acid and N-butanol have been taken in equimolar ratio working with three concentrations of the anhydrous catalyst, 1%, 2.5% and 5% moles with respect to stearic acid. The reaction has been carried out at 160, 170 and 180°C, temperatures at which catalysts completely dissolve in the reaction mass, thus forming a homogeneous medium. Since the working temperature is higher than the alcohol boilling temperature the reaction has been carried out in little glass bot-

tles sealed in stainless steel capsules.

2 Results and commentary.

Using the experimental data referring to the conversion degree in the reaction, in figure 1 we have obtained kinetic curves in which on the ordinate has been represented the ratio between the concentration of the reactant at a certain moment t and the initial concentration as a function of time (a-x)/a=f(time).

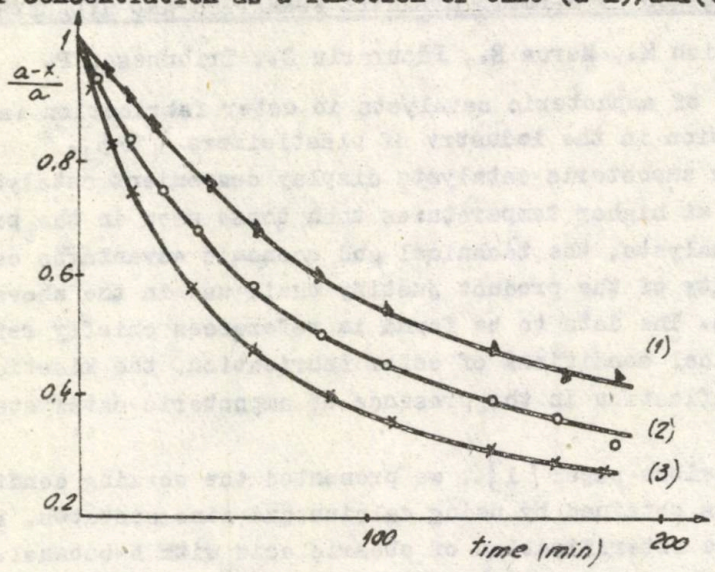


Fig.1 Kinetic curves obtained when using lead acetate 5% as a catalyst.
1- 160°C; 2- 170°C; 3- 180°C.

The three kinetic curves in figure 1 refer to the reaction of stearic acid with N-butanol in the presence of lead acetate 5% at the three temperatures 160, 170 and 180°C. The three curves render evident a remarkable catalytic activity of the catalyst used as well as the favourable influence of temperature on the rate of the reaction.

Taking into consideration the fact that the reaction is reversible and develops according to second-order kinetics in both directions, the rate constant has been calculated by means of the following relation:

$$\frac{x_e}{2a(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)} = k_1 t \qquad (1)$$

which represents the integrated form of the rate equation for 2nd-order reversible reactions.

Since in equation (1) there appears x_e representing ester concentration at equilibrium, for each of the three temperatures the reaction has been carried out to equilibrium. We notice that the quantity under the logarithm noted B varies linearly with time t. By graphic representation of lnB=f(t) we have obtained a straight-line from whose slope:

$$tg\alpha = k_1 \frac{2a(a-x)}{x_e} \qquad (2)$$

we calculate the rate constant of the esterification reaction.

For illustration, figure 2 shows the resultant straight-line and the data concerning esterification for two temperatures and two concentration of cadmium acetate, respectively. The correlation coefficients obtained 0.995-0.998 confirm the assumed second order of the reaction. (conversion 60%)

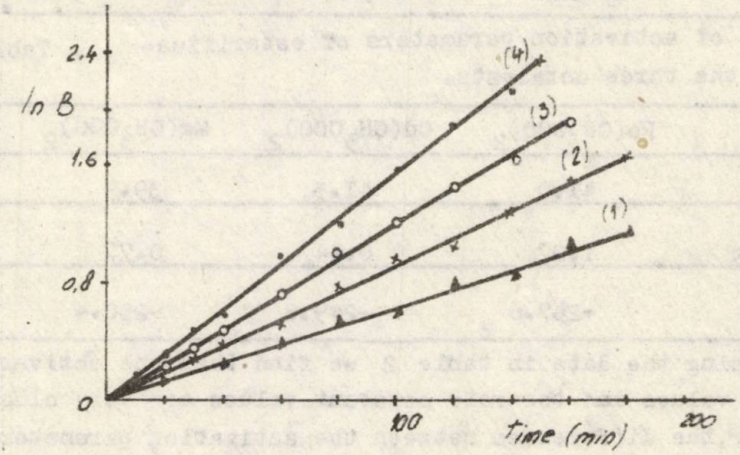


Fig.2 Graphic representation of ln B as a function of time when using cadmium acetate as a catalyst.
1-1% moles catalyst, t = 160°C;
2-1% moles catalyst, t = 180°C;
3-5% moles catalyst, t = 160°C;
4-5% moles catalyst, t = 180°C;

Table 1 presents the values of the rate constants obtained for the esterification reaction conducted at the three temperatures and concentrations of the catalysts used.

The data in table 1 show a sensibly close catalytic activity for the three catalysts, though lower for cadmium acetate.

Using the rate constant values given in table 1 we have further calculated the activation energies, preexponential fac

and activation entropies, whose values are given in table 2
The rate constant values for the three catalysts Table 1.

Temp. °C	Conc. cat. % mole	$k_1 \cdot 10^3$ [$mol^{-1}Kg.min^{-1}$] and $k_{1c} \cdot 10^3$ [$mol^{-i}Kg.min^{-1}(\%\ mol.cat.)^{-1}$]					
		$Pb(CH_3COO)_2$		$Cd(CH_3COO)_2$		$Mg(CH_3COO)_2$	
		k_1	k_{1c}	k_1	k_{1c}	k_1	k_{1c}
160	1	3.32		2.41		3.00	
	2.5	4.42	0.74	3.21	0.54	4.02	0.72
	5	6.38		4.63		6.00	
170	1	4.22		3.12		3.84	
	2.5	5.57	0.93	4.10	0.68	5.20	0.90
	5	7.84		5.63		7.50	
180	1	5.51		4.00		5.00	
	2.5	7.33	1.20	5.31	0.88	6.60	1.15
	5	10.32		7.50		9.40	

The values of activation parameters of esterification for the three catalysts. Table 2

	$Pb(CH_3COO)_2$	$Cd(CH_3COO)_2$	$Mg(CH_3COO)_2$
E kJ/mol	41.0	41.3	39.9
A $mol^{-1}s^{-1}Kg$	1.07	0.84	0.77
$\Delta S^{\neq}$ J/mol.K	-247.6	-249.6	-250.4

Analysing the data in table 2 we find that the activation parameters values and the rate constant values are very close to one another, the differences between the activation parameter values being irrelevant. This is due to the fact that at the working temperature and in the presence of the respective acetates the noncatalytic constants also have considerable values:

at 160°C $k_o = 1.95 \cdot 10^{-3}$; at 170°C $k_o = 2.35 \cdot 10^{-3}$;

at 180°C $k_o = 3.05 \cdot 10^{-3}$

The noncatalytic rate constants have been calculated as extrapolated values of the dependence of the overall rate constant on the catalyst concentration.

Since esterification has been carried out for each temperature to equilibrium, having x_e determined and the esterification rate constant k_1 calculated from the relation:

$$k_1/k_2 = K = x_e^2/(a-x_e)^2 \qquad (3)$$

we have established the equilibrium constant values for the three temperatures, the rate constants of the opposing process of ester hydrolysis included.

Table III presents the values of the rate constants k_2 corresponding to the ester hydrolysis reaction in the presence of 1% moles acetate with respect to stearic acid, the equilibrium constants calculated for the three temperatures and the catalytic rate constants.

The rate constants of ester hydrolysis reaction in the presence of 1% catalyst and the catalytic rate constants. Table 3

Temp. °C	K	$k_2 \cdot 10^4$ [mol^{-1}Kg.min^{-1}] and $k_{2c} \cdot 10^4$ [mol^{-1}Kg.min^{-1}(%mol.cat.)$^{-1}$]					
		$Pb(CH_3COO)_2$		$Cd(CH_3COO)_2$		$Mg(CH_3COO)_2$	
		k_2	k_{2c}	k_2	k_{2c}	k_2	k_{2c}
160	5.09	6.5^0	1.45^0	4.70	1.06	5.90	1.40
170	4.73	8.90	1.95	6.60	1.44	8.10	1.90
180	4.39	12.5	2.73	9.10	2.00	11.4	2.62

By means of the equilibrium constant values we have calculated the enthalpy which at the reaction temperature corresponds to -12.0 Kj.

The activation parameters of the hydrolysis reaction calculated on the basis the rate constants shown in table 3 are presented in table 4.

The values of the activation parameters of the hydrolysis reaction. Table 4

	$Pb(CH_3COO)_2$	$Cd(CH_3COO)_2$	$Mg(CH_3COO)_2$
E Kj/mol	54.0	54.1	53.2
A mol^{-1}s^{-1}Kg	7.71	5.80	6.00
$\Delta S^{\neq}$ J/mol K	-231.2	-233.6	-232.3

As it been expected, the lower rate constants of the hydro-

lysis process are determined by higher activation energies, which have exponential effect in comparison with preexponential factor having a directly proportional influence on the rate constant value.If we compare the rate constant values and the activation parameters of esterification in presence of the three acetates it is found as in note [1],that although a catalytic effect is rendered evident,the catalytic activity of acetates used varies insignificantly from one acetate to another.It has found,however that at the temperatures used the noncatalytic activity becomes considerable,the noncatalytic rate constant values being comparable to the catalytic ones[1].In spite of the high noncatalytic rate constant values,the contribution of noncatalysis to the overall rate of the process,large at the beginning of the reaction continously decreases as stearic acid is consumed during esterification. In these circumstances it is found,howerer,that catalytic activity controles the rate of reaction even if catalytic activity is not considerably different in the case of the catalysts used.

REFERENCES

1. Poraicu M.,Merca E.,Păcurariu C.,Tribunescu P.,Bul.St.şi Tehn.al I.P."Traian Vuia"Timişoara,27(41),1,(1982),p.95.

2. Bolotina L.M.,Maksimenko E.G.,Kutsenko A.I., Kim.Prom. (Moscow),7,(1975),p.499.

3. Malek J.,Rerichova V.,Lacko M.,Czech., 13,345 15 iul. 1978,Appl.74/8,181,29 nov.1974.

4. Saiki Noritsugu,Kunosu Gen,Kawase Shoji, Japan Kokai 7809, 737 23 ian.1978,Appl.76/82,883, 14 iul.1976.

5. Joseph L.,Vodonik V.,Brit.,729,803, 11 mai 1955.
Received: 11 February 1983

EFECTUL CATALIZATORILOR AMFOTERI IN CINETICA REACTIEI DE FORMARE SI HIDROLIZA A N-BUTIL STEARATULUI.

Rezumat

In lucrare s-au determinat parametrii cinetici ai reacţiei de esterificare a acidului stearic cu N-butanol în prezenţa catalizatorilor de acetat de plumb,acetat de cadmiu şi acetat de magneziu.S-a analizat influenţa temperaturii şi a concentraţiei catalizatorului asupra vitezei de reacţie.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

EFFECT OF THE SOLVENT IN THE KINETICS OF PLASTICIZING MONOESTER FORMATION. MONOMALEATES OF N-BUTYL, SEC-BUTYL AND T-BUTYL ALCOHOL

Merca E., Poraicu M., Davidescu C., Tribunescu P.

1. Introduction

The fact that copolymers having a wide range of properties have been obtained, which implies the use of some acid esters of the maleic acid, has determined an orientation in research work towards the study of maleic monoester formation. The data to be found in literature mostly refer to the monoester formation conditions, the optimum reaction time and temperature, the technique of monoester purification and also give some physico-chemical constants for the products obtained [1, 2]

In previous papers we presented the results concerning the kinetic study of mono-n-butyl and mono-n-propyl-maleate formation, starting from pure reactants [3, 4], of mono-etyl- and mono-propyl-maleate formation, respectively, in the presence of certain solvents [5].

Continuing our research, in this paper we present the results concerning the kinetic study of the formation of maleic acid monoesters with n-butyl, sec-butyl and t-butyl alcohols in the presence of chloroform, dioxan or acetone used as solvents.

As for as the monoester formation reaction is concerned, starting from maleic anhydride and alcohol, the data to be found in literature [6] recommend work with the reactants taken in equimolar ratio in order to avoid the formation of the respective diesters, as byproducts, according to the reaction:

$$\begin{matrix} HC - COOR \\ \| \\ HC - COOH \end{matrix} + R\text{-}OH \longrightarrow \begin{matrix} HC - COOR \\ \| \\ HC - COOR \end{matrix} + H_2O \qquad (1)$$

It has to mentioned that in the case of the presence of a

small excess of alcohol in the reactant system, the possibility that reaction (1) occurs simultaneosly with the formation reaction of the monoester is very small. The formation of the monoester is a very fast reaction and does not need catalysts, while reaction (1) is very slow in the absence of catalysts. This results in a higher competitivity of anhydride compared with monoester, with respect to alcohol.

Diester can form from monoester also by means of a disproportionation reaction:

$$2\ \begin{matrix} HC - COOR \\ \| \\ HC - COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC - COOR \\ \| \\ HC - COOR \end{matrix} + \begin{matrix} HC - COOH \\ \| \\ HC - COOH \end{matrix} \qquad (2)$$

This reaction is also sufficiently slow that it should not influence the kinetics of the monoester formation process. Thus, by means of reaction product analysis, at the and of the monoesterification reaction, by using thin-layer chromatography [7] , it has been found that the percentage of diester formed at temperatures between 60°C and 80°C is 0.9% for n-butyl maleate and 1% for i-butyl maleate. The diester contend in the reactant mixture at the maximum transformation degree examined, has been checked in the case of our samples, by gas chromatography, by means of a GCHF 18.3-4 gas-chromatograph equiped with a flame ionization detector and using a column of 10% SE 30 on Chromosorb W 60-80 mesh, 2m x ∅ 4mm steel.

2. Experimental part

The kinetic study has been carried out at three temperatures in presence of the following solvents: chloroform, dioxan and acetone. The solvent molar fraction in each sample was 0.7 an the working temperatures were 50, 60 and 70°C for the samples using chloroform and dioxan, and 25, 35 and 50°C for those using acetone as a solvent. The reactants have been taken in equimolar ratio. When dioxan and chloroform have been used as solvents, the reaction progress has been studied by means of IR spectroscopy, by reducing the intensity of the band corresponding to the valency oscillation $\nu_{CO-O-CO}$, from 1850 cm^{-1}. For the samples using acetone, which has absorbtion bands in the respective range, the reaction progress has been checked by titration of samples with KOH 0.1 alcoholic solution.

3. Results and discussion

In this paper, we have studied the influence of temperature, solvent and alcohol steric configuration upon the rate constant and the activation kinetic parameters in the process of monoalkyl maleate formation. The steric effect has been made evident by using the three alcohols in the presence of chloroform. Each of these influences is observed in the very aspect of the kinetic curves representing the transformation degree of anhydride $a - x / a = f(time)$.

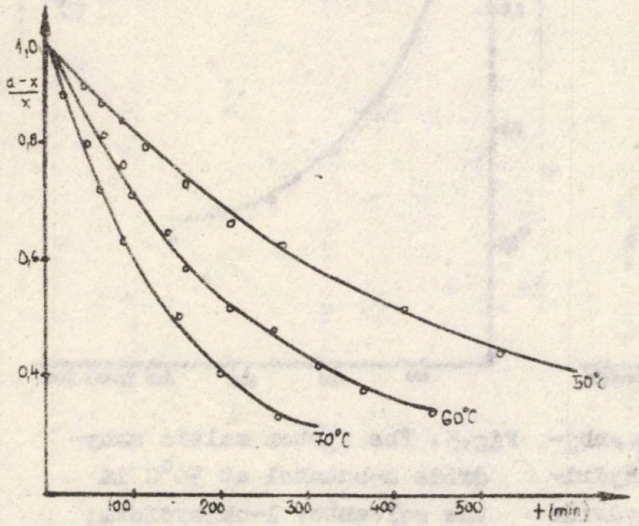


Fig.1. The system maleic anhydride sec-butanol in the presence of dioxan.

Figure 1 shows the kinetic curves representing monoester formation with sec-butylic alcohol in the presence of dioxan, at 50,60 and 70°C.

By processing the kinetic data, it is possible to calculate the rate constants, the monoester formation reaction corresponding to a second order kinetic 5 . Thus, by graphic representation of the ratio $1 / a - x$ dependent on time, there have been obtained straight lines from whose slope there have been calculated the rate constants with correlation coefficients ranging from 0.985 - 0.998 (up to transformation degrees of maximum 80%).

The curves in the figure 2 indicate a sensible decrease of the reaction rate upon change from n-butanol to sec-butanol and tertiary butanol, respectively, as a result of the steric hindrance effect, due to the alcohol hydrocarbonate group branching.

With a view to rendering evident the influence of the solvent upon the reaction rate, figure 3 shows the kinetic curves corresponding to the process of maleic monoester formation with n-butyl alcohol, at 50°C, in the presence of chloroform, dioxan and acetone respectively at the same molar fraction ($X = 0.7$).

The kinetic data obtained in the monoesterification reaction with the three alcohols, in the presence of the three solvents

used, have made it possible to calculate the rate constants and the activation parameter values, which are given in table 1.

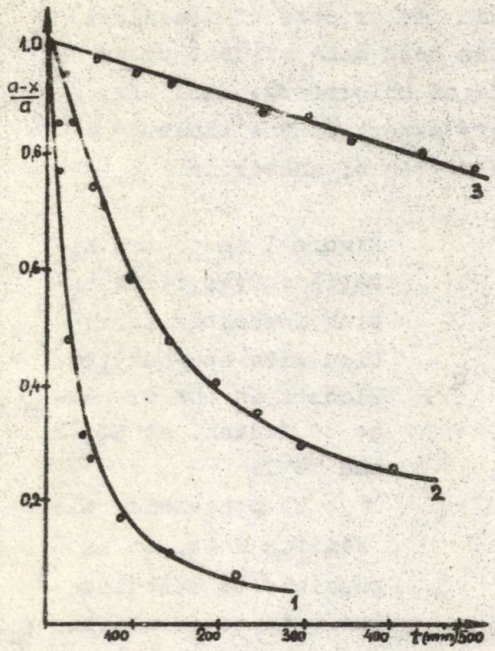


Fig.2. The systems: 1-maleic anhydride n-butanol; 2-maleic anhydride sec-butanol; 3-maleic anhydride t-butanol, in chloroform (X = 0.7) at 70°C.

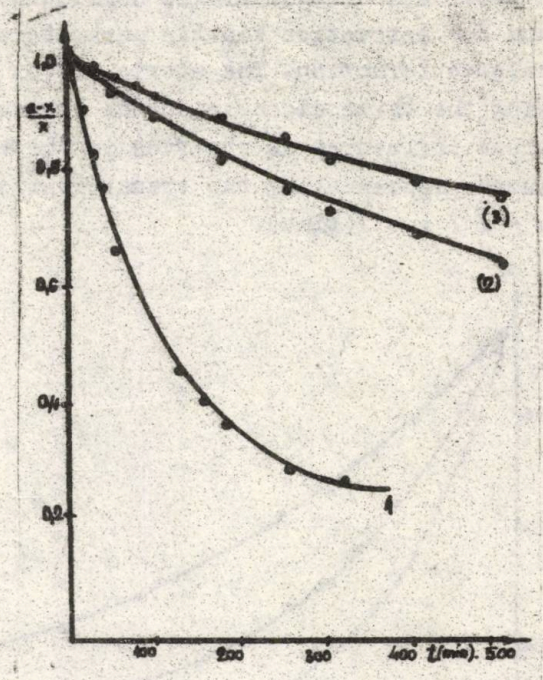


Fig.3. The system maleic anhydride n-butanol at 50°C in the solvents: 1-chloroform; 2-dioxan; 3-acetone (molar fraction of the solvent X=0.7)

On analyzing the kinetic data given in table 1 it is found that the solvent causes considerable modification of the reaction rate and of the activation energy and entropy. Thus, the rate constant decreases in the following order:

$$k_{chloroform} > k_{dioxan} > k_{acetone}$$

It must be pointed out that the activation energy also varies in the same direction, hence, the rate constant decrease from chloroform to acetone is not determined by the activation energy but by the activation entropy. Indeed, the activation entropy in the presence of chloroform is -63.3 J/molK, whereas with acetone it is -202.4 J/molK. This sensible decrease of the activation entropy shows that the formation of the activated complex in acetone medium is much less probable than in chloroform, hence, the reaction rate, too, must have a lower value in the following order: chloroform,

dioxan, acetone.

On comparing the rate constant variation and the activation entropy variation it is found that the latter varies in opposite direction to the maleic anhydride solubility in the three solvents. Hence, the decrease of the reaction rate and of the activation entropy in the above mentioned direction can be related to the higher solvation of maleic anhydride by acetone in comparison with chloroform or even dioxan.

The rate constants and the activation parameters Tablle 1

Alcohol	T°C	$kx10^2$ $min^{-1}mol^{-1}kg$	E Kj/mol	A $s^{-1}mol^{-1}kg$	ΔS^{ox}_{323} J/molK	ΔH^{ox}_{323} Kj/mol	ΔG^{ox}_{323} Kj/mol
		Chloroform (X = 0.7)					
n-BuOH	50	0.710					
	60	1.770	83.14	$3.30x10^9$	-63.3	80.45	100.92
	70	4.210					
sec-BuOH	50	0.170					
	60	1.320	52.00	$7.28x10^3$	-171.6	49.31	104.61
	70	0.530					
t-BuOH	50	0.011					
	60	0.020	49.88	$2.14x10^2$	-200.9	47.19	112.11
	70	0.034					
		Dioxan (X = 0.7)					
n-BuOH	50	0.069					
	60	0.147	66.51	$6.56x10^5$	-134.2	63.83	107.18
	70	0.290					
sec-BuOH	50	0.015					
	60	0.027	48.10	$1.50x10^2$	-203.9	45.42	111.28
	70	0.044					
		Acetone (X = 0.7)					
n-BuOH	25	0.011					
	35	0.020	45.57	$1.78x10^2$	-202.4	42.88	108.28
	50	0.046					

The same variation direction of the rate constant, of the activation energy and entropy is observed upon change from n-butylic to sec-butylic and t-butylic alcohol, respectively. In this case, too, the reaction rate does not decrease as a result of the increase of the activation energy but it is determined also by the conside-

rable decrease or the activation entropy. The steric configuration of t-butyl alcohol constitutes an impediment in the activated complex formation. The little probability that the activated complex should form, materialized by the activation entropy value, determines, according to the activated complex theory, [8] a rate constant decrease as expressed in the equation:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

The exponential dependence of the rate constant upon the activation entropy accounts for the considerable influence of the latter on the reaction rate.

REFERENCES

1.Gordinski B.Ju.,Simanski W.H., Wisneakova R.S.,J.pricl.him., 40,1967, 1881

2.Uşakov S.H.;Nikolaev A.F.,Toropţeva A.M.,Trizno M.S., J.pricl.him.,32(3), 1959, 667

3.Merca E.,Poraicu M.,Tribunescu P.,Bul,St.şi Tehn.IPTVT Timişoara,Chimie, 23(37), 1978, 160

4.Tribunescu P.,Poraicu M.,Merca E.,and Facsko O.,Bul.St. şi Tehn. IPTVT Timişoara,Chimie,23(37), 1978, 147

5.Poraicu M.,Tribunescu P.,Pape R.,Merca E.,Bul.St.şi Tehn. IPTVT Timişoara,Chimie, 26(40), 1981, 65

6.Pat.Jap. 77 24,818,1977; C.A. 91,56374 w, 1979

7.Kasper F.,Trefflich F., Z.Chem., 15, 1975, 185

8.Entelis S.G. Tiger R.P.,Reaction kinetics in the liquid phase, John Wiley New York Toronto, 1976, p.146

Received: 15 December 1983

EFECTUL SOLVENTULUI IN CINETICA FORMARII MONOESTERILOR PLASTIFIANTI.MONOMALEATI DE N-BUTIL, SEC-BUTIL SI TERT-BUTIL ALCOOL

Rezumat

Lucrarea prezintă studiul cinetic al formării monoesterilor anhidridei maleice cu n-butanol, sec-butanol şi terţ-butanol în prezenţa solvenţilor:cloroform, dioxan şi acetonă. S-a urmărit influenţa solventului şi a configuraţiei sterice a alcoolului asupra parametrilor cinetici.

Buletinul Ştiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

TECHNIKUMSANLAGE FÜR DIE HERSTELLUNG VON HYDROCHINON AUS BENZOL AUF ELEKTROCHEMISCHEN WEG

Rădoi I., Vaszilcsin N.[x], Kellinger M.[x]

Hydrochinon ist eine Substanz von grosser Bedeutung für die chemische Industrie; grosse Mengen werden zur Herstellung von Antioxydationsmitteln für synthetischen Kautschuk verwendet, in der Farbstoff- und Medikamentenindustrie und zu photographischen Zwecken. In der Literatur spricht man auch von Verwendungen des Hydrochinons zur Herstellung von Polymeren [1].

Obzwar es viele Methoden zur Herstellung von Hydrochinon gibt, die zur grosstechnischen Reife gelangten, werden heute meist folgende verwendet:

a) Oxydation von Anilin mit Braunstein oder Natriumdichromat und Reduktion des gebildeten Chinons mit Eisen und Salzsäure oder mit Natriumsulfit [2, 3];
b) Hidroperoxydation des p-Diizopropylbenzols, gefolgt von einer Spaltung des Dihidroperoxyds [4-5];
c) Katalytische Hydroxilierung des Phenols mit Wasserstoffperoxyd [6-7].

Mit dem Ausbruch der Energie- und Rohstoffkrise stellte man fest, dass die Ausgangsstoffe teuer sind und der Energieverbrauch hoch. Für das klassische Verfahren, von Anilin ausgehend, hat man einen Energieverbrauch von 69.900 kWh/t berechnet [8]. Die in letzter Zeit auf Weltebene durchgeführten Forschungen haben bewiesen, das die Verfahrenstechnik auf elektrochemischem Wege einfacher wäre und der Energieverbrauch kleiner. Man hofft auf eine Einspa-

---

x) Institut für chemisches und biochemisches Energiewesen Bucureşti, Kolektiv für elektrochemisches Energiewesen Timişoara, str. Bocşei nr. 6, 1900 Timişoara - Rumänien

rung von 4o% gegenüber dem klassischen Weg, und wird damit einen spezifischen Energieverbrauch von 43.95o kWh/t verzeichnen [8].

Von den elektrochemischen Methoden zur Synthese von Hydrochinon wäre als vorteilhafteste jene zu erwähnen, die von Benzol ausgeht, das anodisch zu p-Benzochinon oxydiert wird, während man durch die kathodische Reduktion des Chinons das Hydrochinon erhält [1, 9-11]. Obzwar das elektrochemische Verfahren bis zur Technikumsanlage angereift ist [12], konnte man noch nicht von einem ökonomischkompetitiven Verfahren sprechen.

Da Benzol keine elektrische Leitfähigkeit besitzt, muss zur anodischen Oxydation ein Grund-Elektrolyt benützt werden. Als passendes Elektrolyt hat sich eine wässrige Schwefelsäurelösung bewährt. Um den Zugang der organischen Substanz an die Elektroden oberfläche zu gewährleisten, ist ein Emulsionieren des Benzols im Grund-Elektrolyt notwendig. Die Arbeitweise in sehr stark sauren Lösungen beeinflusst auch die Wahl des Anodenmaterials. Wenn wir die edlen Metalle, wegen des hohen Preises, das Magnetit wegen der schweren Bearbeitung und das Graphit wegen der kleinen Überspannung für Sauerstoff weglassen, dann bleiben als Möglichkeiten nur mehr Blei oder Bleioxyd.

Die Möglichkeit einer anodischen Oxydation des Benzols mittels einer Bleioxyd-Elektrode wurde anhand der Polarisierungskurvenalüre auf Bleioxyd, in einer Emulsion von Benzol in schwefelsaurer Lösung, bewiesen.

Versuchsweise wurden die Polarisierungskurven mit einem Potentiostat "Tacussel" des Typs PRT 2o-2X mit einem Schreiber EPL 2, gezogen. In Abbildung 1 zeigt man Polarisierungskurven mittels einer Anode aus Graphit mit Bleioxidüberzug. Die Anodenoberfläche war 1 cm^2 und die Polarisierungsgeschwindigkeit 2oo mV/min. Als Grund-Elektrolyt benützte man eine wässrige Schwefelsäurelösung der Konzentration 2oo g/m^3. Die Kurve 1, wiedergibt die Sauerstoffentladung aus dem Elektrolyt ohne Benzol; eine Zugabe von Benzol bewirkt eine Depolarisierung, welche mit zunehmender Menge emulsionierten Benzols steigt. (Kurven 2-5). Das beweist, dass die Oxydationsspannung des Benzols auf Bleidioxyd kleiner ist als jene des Sauerstoffs. Wegen den Schwierigkeiten die während der Emulsionierung entstehen, ist es nicht gerade leicht die richtige Stromdichte aus der Kurve zu bestimmen.

Um quantitative Resultate zu erhalten, arbeiteten wir mit einer Elektrolysezelle mit einer geometrischen Elektrodenoberfläche von 4 dm^2. Die Elektroden waren aus Blei verfertigt, und

der Abstand zwischen ihnen von 5 mm. Der Kathodenraum wurde von dem Anodenraum durch eine Ionenaustauschmembrane des Typs "Nafion" oder einem Asbestdiafragma getrennt.

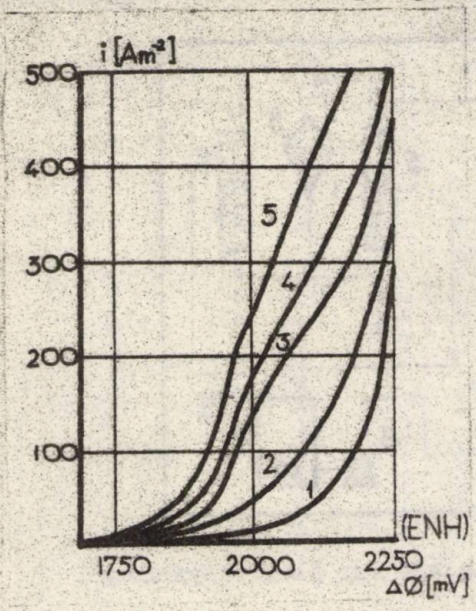


Abb.1. Anodische Polarisierungskurven:
1.Schwefelsäurelösung 2oo kg/m^3
2.Schwefelsäure-Benzol (Volumverhältnis 1ooo:1);
3.idem (2oo:1);
4.idem (1oo:1);
5.idem (2o:1).

DerElektrolyseapparat wurde in eine Technikumsanlage eingebaut, deren vereinfachtes Schema in Abbildung 2 wiedergegeben wurde. Die Benzolemulsion in Schwefelsäure, hergestellt im Mischbehälter 1 bei einem Volumverhältnis von 1:1, wird mit der Zentrifugalpumpe 2 in einem ständigen Anoden-Kreislauf erhalten, wobei im Anodenraum der Zelle 3 die anodische Oxydation des Benzols erfolgt. Die Reaktionswärme wird in dem Kühler 4 aufgenommen. Im Behälter 1 erfolgt die Entgasung des Reaktionsgemisches. Die Gase werden durch den Absorptionsbehälter 5 geführt, wo das antrenierte Benzol aufgehalten wird. Die Emulsion wird solange im Kreislauf gehalten bis die Chinonkonzentration im Benzol annähernd 15 kg/m^3 beträgt.

Die organische Phase wird aus dem Anodenkreislauf abgeschieden, von neuem mit Schwefelsäure im Mischbehälter 7 emulsioniert und mit der Zentrifugalpumpe 6 in den Kathodenkreislauf geführt.

Das Chinon wird zu Hydrochinon reduziert und geht in die saure Phase über. Nachdem das Chinon völlig in Hydrochinon übergegangen ist, wird die saure Phase der organischen Phase abgeschieden und die Elektrolyse mit einer neuen Charge von Benzol an der Anode fortgesetzt. Diese Operation wird so oft wiederholt bis man eine Konzentration von 4o-5o kg/m^3 Hydrochinon im Schwefelsäure erhält. Gleichzeitig mit der kathodischen Reduktion des Chinons entsteht auch Wasserstoff, welcher das System durch den Behälter 8 verläßt.

Die so erhaltene Hydrochinonlösung wird einer Verdampfung unterzogen und kristallisiert beim Auskühlen, wobei man technisches Hydrochinon erhält.

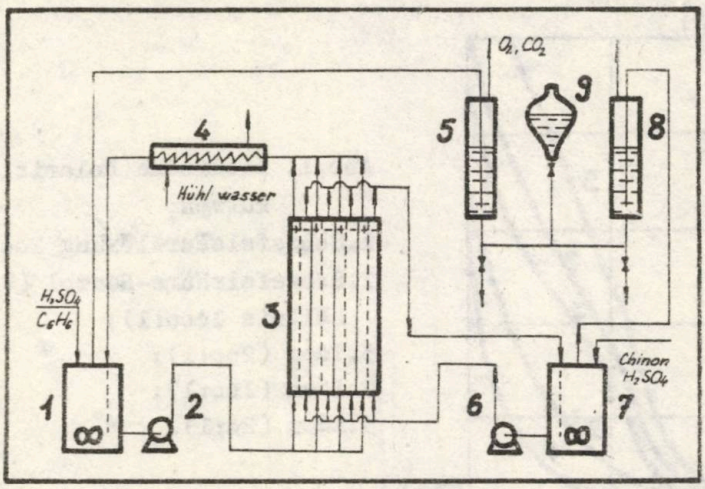


Abb. 2. Schema der Technikumsanlage zur Elektrosynthese von Hydrochinon.

Versuchsweise hat man mit verschiedenen Stromdichten gearbeitet und bei der anodischen Oxydation von Benzol folgende Resultate erhalten, siehe Tabelle 1.

Bei kleinen Stromdichten sind die Stromausbeuten relativ gross, aber mit steigender Stromdichte fallen die Stromausbeuten, bleiben aber trotzdem bei industriell anwendbaren Werten im Falle von Stromdichten zwischen 1ooo und 15oo $A.m^{-2}$.

Tabelle 1.

Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte

Laufende Zahl	Stromdichte A/m^2	Elektrizitätsmenge C	Zellenspannung V	Chinonkonzentration g/dm^3	Volumen der organischen Phase dm^3	Stromausbeute %
1.	5oo	25o.ooo	3,2	19,57	o,92o	38,6
2.	1ooo	25o.ooo	3,9	12,94	o,93o	25,8
3.	15oo	25o.ooo	4,5	9,83	o,935	19,7
4.	2ooo	25o.ooo	5,1	7,71	o,945	15,3
5.	25oo	25o.ooo	5,6	6,o7	o,95o	12,1

Um die optimale Chinonkonzentration in Benzol zu bestimmen, bei der man die anodische Oxydation durchführen kann, wobei man

mit einer Stromdichte von 1ooo $A.m^{-2}$ arbeitete, wurden durch die Elektrolysezelle verschiedene Elektrizitätsmengen geschickt.

Die Resultate wurden in der Tabelle 2 festgehalten.

Tabelle 2

Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Chinonkonzentration

Laufende Zahl	Elektrizitätsmenge C	Chinonkonzentration g/dm^3	Volumen der organischen Phase dm^3	Stromausbeute %
1.	5o.ooo	3,47	o,96o	35,7
2.	1oo.ooo	6,46	o,95o	32,9
3.	15o.ooo	8,66	o,94o	29,1
4.	2oo.ooo	1o,83	o,94o	27,3
5.	25o.ooo	12,94	o,93o	25,8
6.	3oo.ooo	13,72	o,93o	22,8
7.	4oo.ooo	15,oo	o,92o	18,5
8.	5oo.ooo	16,oo	o,915	15,7

Wie aus obenangeführten Daten hervorgeht, kann man bei der anorganischen Oxydation des Benzols bis zu Chinonkonzentrationen von 2o kg/m^3 in der organischen Phase elektrolysieren, aber um eine annehmbare Stromausbeute zu erhalten, darf man die 15 kg/m^3 Konzentrationsgrenze nicht überschreiten.

Gleichzeitig mit der elektrochemischen Oxydation des Benzols wurde die Reduktion des Chinons an der Kathode durchgeführt. Beim Durchgang derselben Elektrizitätsmenge wie im Anodenraum wird die organische Phase im Kathodenraum gänzlich an Chinon erschöpft sein, was zeigt, dass die Stromausbeute bei der kathodischen Reduktion, wie klein sie eben ist, doch genügend gross ist um das ganze Chinon, welches an der Anode entsteht, ohne zusätzliche Elektrizitätsmenge zu reduzieren.

Unter diesen Bedingungen, wenn wir eine Ausbeute von 25% eine Stromdichte von 1ooo $A.m^{-2}$ und eine Spannung von 4 V, annehmen, erhalten wir einen spezifischen Energieverbrauch von 6ooo kWh/t. Wenn wir den Energie verbrauch für den Kreislauf der Flüssigkeiten auf 1o.ooo kWh/t schätzen und für die Isolierung und Reinigung des Hydrochinons noch 14.ooo kWh/t [8] dazuzählen, werden wir für die gesamte Anlage einen spezifischen Energieverbrauch von 3o.ooo kWh/t erhalten. Dieser Wert ist kleiner als jener aus der Literatur, sogar im Falle kleiner Stromausbeuten. Die Differenz wird der kleineren Zellspannung zugeschrieben, die man durch einem richtigen

Zellenbau erhalten kann, wobei der Ohmsche Widerstand durch das Elektrolyt herabgesetzt wird.

Anhand der erhaltenen Resultate können wir behaupten, dass die elektrochemische Synthese von Hydrochinon ein konkurenzfähiges Verfahren gegenüber den chemischen heutzutage angewendeten Verfahren ist und so reelle Chancen zur industriellen Anwendung besitzt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. USA-Patent, 3.758.391/1973 und 3.758.392/1973.

2. Winnacker, K. und Küchler, W., "Chemische Technologie", Band 3, I Teil, Berlin 1966, S. 859.

3. Polnisches Patent, 61.754/1971.

4. USA-Patent, 3.895.o79/1975.

5. Olzinger, A., Chem. Eng., 82(12), 5o(1975).

6. BRD-Patent, 2.138.735/1973 und 2.15o.657/1973.

7. Waldmann, H. u.a., Chem.Ing.Tech., 53, 664(1981).

8. Ouellette, R.P., King, I.A. und Cheremisinoff, S.R., "Electrotehnology", Band I, Ann Arbor Publishers, Michigan, 1978, S. 218.

9. Oloman, C., J. Appl. Electrochem., 1o, 55 (198o).

1o. SU-Patent, 316.326 (1973).

11. Fremery, M. u.a., Chem. Ing. Tech., 46, 635 (1974).

12. Chaussard, J., L'actualité chimique, 11, 29 (1982).

Eingegangen am 25 Januar 1984.

INSTALATIE MICROPILOT PENTRU OBTINEREA HIDROCHINONEI PE CALE ELECTROCHIMICA DIN BENZEN

Rezumat

In lucrare se prezintă o instalaţie micropilot de sinteză pe cale electrochimică a hidrochinonei, pornind de la benzen, precum şi randamentele de curent obţinute la oxidarea anodică a benzenului.

Buletinul Stiintific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

BEZUGLICH DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION VON DIMETHYLSULFID

Rădoi I., Mara Gh.

Es ist bekannt das in wässrigen sauren oder alkoholischen Lösungen die Oxydation von organischen Sulfiden zuerst zu Sulfoxyden und dann zu Sulfonen erfolgt.

Bei der oxydation von Dimethylsulfid erhält man in der ersten Phase Dimethylsulfoxyd. Dieses findet Verwendung als Lösungsmittel mit besonderen Eigenschaften, da es mit Wasser und den meisten organischen Substanzen, Aussnahme bilden nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe, mischbar ist. Dimethylsulfoxid (DMSO), mit einer Dielektrizitätkonstante $\varepsilon = 48,9$ bei $20^{o}C$ und einem Dipolmoment $\mu = 4,3$ D [1] gehört zu den sogenannten bipolaren aprotischen Lösungsmitteln, welche sich durch besondere Löslichkeit für Katione auszeichnen, da sie freie Elektronen in ihren Molekülen besitzen, aber schwache oder gar keine Löslichkeit für Anione.

Wegen dieser Eigenschaft benützt man DMSO als Lösungsmittel in von Basen (Elektrophylle Substituenten) katalysierten Reaktionen und anderen Reaktionen in welchen Anione (Nukleophylle Substituenten) vorkommen.

Heutzutage erhält man DMSO grosstechnisch aus Dimethylsulfid durch dessen Oxydation. Durch diese Methode erhält man sowohl DMSO als auch Dimethylsulfon.

Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen in der Notwendigkeit der Einführung einer Abscheidungsetappe und der Bildung von Peroxyden, welche eine Explosionsgefahr darstellen.

Darum scheint es als interesant die Einführung einer neuen Herstellungsmethode von DMSO. Aus diesem Grunde gingen wir zum Studium des elektrochemischen Verhaltens von Dimethylsulfid (DMS) bei der anodischen Oxydation über.

Die elektrochemische Konversion von Dimethylsulfid zu Dime-

methylsulfoxid wurde schon im Jahre 1912 ausgeführt [2], aber Patentansprüche für eine Elektrooxydation von grosstechnischer Bedeutung kennt man erst seit 1965 [3, 4, 5].

Da in den vorher angeführten Patenten einerseits die elektrochemischen Arbeitsparameter nicht völlig oder gar nicht studiert wurden wie im Falle des Amerikanischen Patents [3] und andererseits nur die Anwendungen von Platinanoden in Frage kommt [5], haben wir uns das Studium, sowohl aller elektrochemischer Arbeitsparameter als auch aller Möglichkeiten der Verwendung von leichter zur Verfügung stehender Anodenmaterialien, vorgenommen.

In diesem Sinne haben wir uns mit folgenden Parameter beschäftigt: Art der Elektroden und des Elektrolyts, verwendetes Lösungsmittel, Arbeitselektrodenpotential, Stromdichte.

Dafür haben wir die Polarisierungskurven studiert. Was das Elektrolyt anbelangt, kann es keinen basischen Charakter besitzen, da sich der Sauerstoff bei einem weniger elektropositiven Potential entladen wurde und so vor der Oxydation des Dimethylsulfids geschehen würde.

Gleichfalls entstehen Schwierigkeiten auch bei der Wahl des Elektrolyts beim Reduktionsprozess.

In saurem Medium kann man auf Platinanode arbeiten [6] und ohne Diaphragma, da der kathodische Reduktionsprozess von DMSO bei elektronegativeren Potentialen stattfindet als die Entladung von Wasserstoff, so das neben dem Vorteil einer einfachen Zelle auch ein verkleinerter Energie konsum vorliegt.

Als Elektrolyt benützte man H_2SO_4 von 20%, eine Konzentration bei der erhöhte elektrische Leitfähigkeit vorliegt.

Da DMS im Elektrolyt unlöslich ist und um den Kontakt mit der Elektrode zu erleichtern benützte man Lösungsmittel.

Bei der Wahl der Lösungsmittel trachteten wir dass sie ein positiveres Oxydationspotential als die Schwefelverbindung haben, teilweise mit dem Elektrolyt mischbar sind, eine genügend grosse Dielektrizitätskonstante besitzen und keine Veränderung an der Kathode leiden.

Bei der Verwendung von Platinelektroden in 20%-iger Schwefelsäure, und als Lösungsmittel Cyclohexanol entstanden die Polarisierungskurven aus Abb.1. Aus den 3 Kurven zieht man die Schlussfolgerung dass das Oxydationspotential von DMS zu DMSO max. +0,8 V (G.K.E.).

Die Stromdichte ist i= 4,5 A/m^2 bei einer DMS-Konzentration

von o,2 kg/m^3, siehe Kurve 1 und i = 24 A/m^2 bei einer DMS-Konzentration von o,53 kg/m^3, siehe Kurve 3 aus Abb. 1.

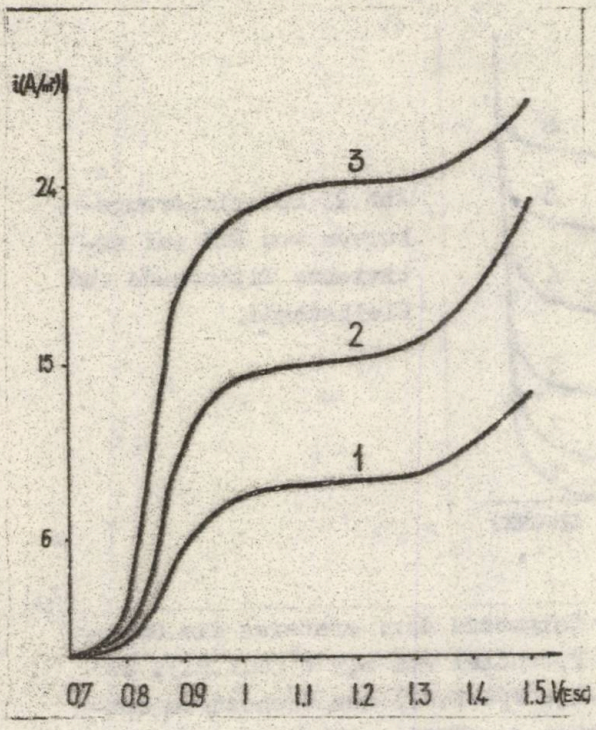


Abb.1. Polarisierungskurven von DMS auf Platinelektroden.

Die Polarisierungskurven anhand von Bleielektroden waren nicht ausschlaggebend, obzwar man in älteren Werken [3] davon spricht, während neuere [5] keine Bleielektroden mehr angeben.

Um der Verwendung von Platinelektroden auszuweichen, arbeiteten wir mit Elektroden, die wir im Laboratorium durch Aktivierung von Titanelektroden erhielten ähnlich wie in der Chlor-Soda-Industrie.

Durch Verwendung von solchen aktivierten Titananoden (Anoden mit stabilen Dimensionen) und einer Bleikathode, während als Elektrolyt 2o%-ige Schwefelsäure verwendet wurde und man ohne Lösungsmittel arbeitete, hat man für Dimethylsulfid folgende Polarisierungskurven wie in Abb. 2 erhalten.

Auf jeder der Kurven 2(o,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 3(1,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 4(2,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 5(3,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 6(4,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS) aus Abb. 2, bemerkt man in bestimmten Potentialintervallen das Vorhandensein von 2 Palieren, während Kurve 1 die Entladung von Sauerstoff darstellt und für 2o%-ige Schwefelsäure gezogen ist.

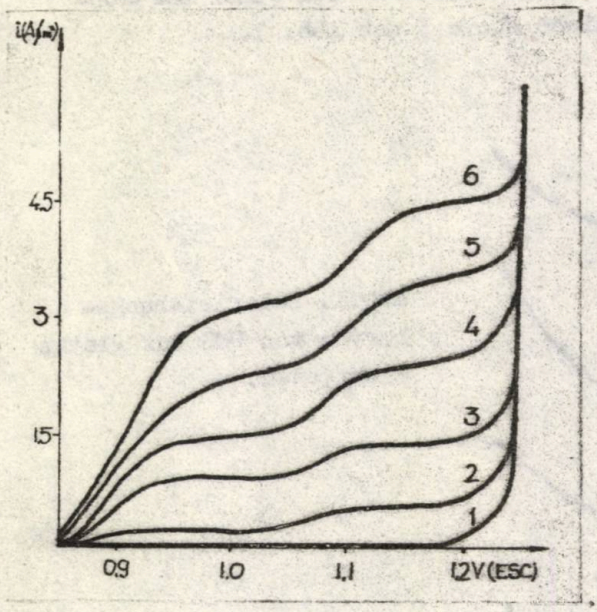


Abb.2. Polarisierungskurven von DMS auf aktivierte Titananode und Bleikathode.

Die zwei Paliere stellen folgendes dar: ersteres die Oxydation von DMS zu DMSO bei einem Potential von o,9 V (G.K.E.), wo das Potential Interval von o,9-1,o V(G.K.E.) dem Grenzstrom entspricht, und zweites die Oxydation von DMSO zu Dimethylsulfon bei einem Potential von über 1 V (S.K.E.), wo das Potentialinterval 1,1-1,2 V (G.K.E.) dem Grenzstrom entspricht.

Die Grenzströme für die Kurven 2, 6 sind annähernd o,6 A/m^2 bei einer DMS-Konzentration von o,4 kg/m^3 und 5 A/m^2 bei einer DMS-Konzentration von 4,6 kg/m^3.

Wenn man davon ausgeht dass DMSO ein bipolares aprotisches Lösungsmittel darstellt mit einer genügend grossen Dielektrizitätskonstante kann man dieses als Lösungsmittel für DMS verwenden.

Um zu beweisen das die beiden Paliere, welche bei jeder Polarisierungskurve entstehen, der Oxydation von DMS zu DMSO und von DMSO zu Dimethylsulfon entsprechen haben wir zuerst die Polarisierungskurven für Lösungen gezogen, welche nur DMSO enthalten und zwar die Kurven 2(1 $\frac{kg}{m^3}$ DMSO); 3(2 $\frac{kg}{m^3}$ DMSO); 4(3,3 $\frac{kg}{m^3}$ DMSO) aus Abb.3 und nachher für eine Lösung, die der Kurve 4 entspricht, der sukzesiv immer grösserwerdende Mengen hinzugefügt wurden, und denen die Kurven 5(o,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 6(1,4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 7(2 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 8(4 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); 9(6 $\frac{kg}{m^3}$ DMS); entsprechen.

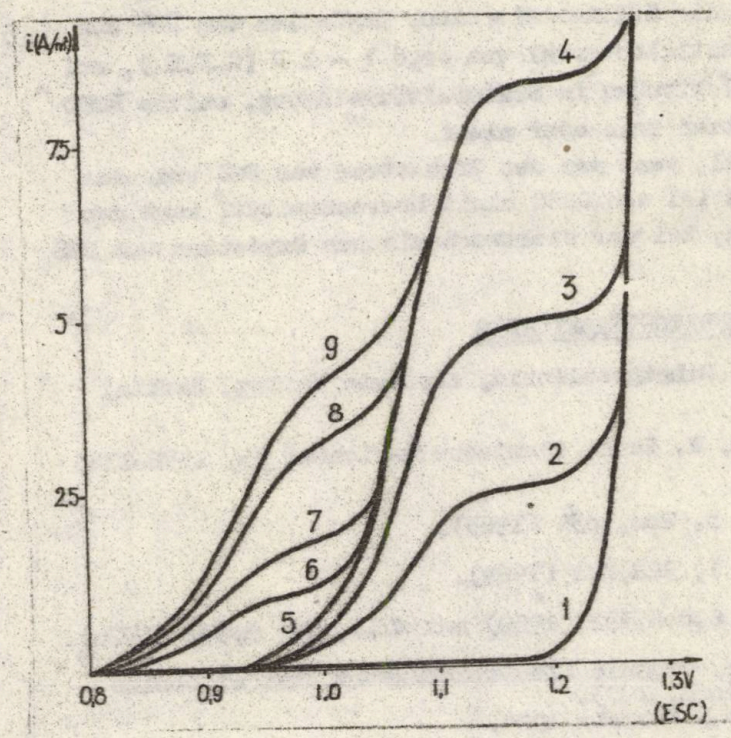


Abb. 3. Polarisierungskurven von DMSO und DMS auf aktivierte Titananode und Bleikathode.

Die Paliere befinden sich bei den gleichen Potentialintervallen, beziehungsweise Stromdichten wie in Abb. 2, was beweist dass die Oxydation in Stufen erfolgt und zwar von DMS zu DMSO und dann zu Dimethylsulfon.

Es ist nun sicher dass die Oxydationsreaktion von DMS bei einem Potential von annähernd o,9 V (G.K.E.) erfolgt, wobei das Potentialinterval von o,9-1,o V (G.K.E.) dem Grenzenstrom entspricht und die weitere Oxydationsreaktion von DMSO zu Dimethylsulfon bei über 1 V (G.K.E.) erfolgt.

Dimethylsulfoxid kann volumetrisch dosiert werden indem man mit Kaliumpermangant titriert, wobei DMSO zu Dimethylsulfon oxydiert wird.

Um die Genauigkeit zu erhöhen haben wir die Titrierung mit Uberschuss von Kaliumpermanganat angewendet und nachher den Überschuss mit Mohrsalz retitriert.

Bei der elektrochemischen Oxydation, wobei aktivierte Titanelektroden in 2o%-iger Schwefelsäure und als Lösungsmittel DMSO, verwendet wurden konnte man Stromausbeuten zwischen 4o% und 7o%

verzeichnen, bei Stromdichten zwischen 6co A/m^2 und loo A/m^2.

Also besteht die Möglichkeit einer Oxydation von DMS nur zu DMSO in den Potentialinterval von +o,8 V - 1 V (G.K.E.), auf aktivierten Titanelektroden in Schwefelsäurelösung, welche DMSO von Anfang an besitzen kann oder nicht.

Auf jeden Fall, wenn man den Grenzstrom von DMS und/oder das Oxydationspotential von DMSO nicht überschreitet, kann man mit guten Ausbeuten, bei der elektrochemischen Oxydation von DMS zu $DMSO_2$ arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. D. Martin, Dimethysulfoxid, Akademie Verlag, Berlin, 1971.

2. F. Fichter, W. Venk, Chemische Berichte, 45, 1376-1383 (1912).

3. USA-Patent 3, 2oo, o54 (1965).

4. BRD-Patent 1, 922,721 (1969).

5. SAR-Patent 6,8o6,392 (1969) aus C.A., 72, 3o3og (197o).

6. M.M. Baizer, Organic Electrochemistry, Marcel Decker Inc., New York, 1973.

Eingegangen am 1 Februar 1984.

REFERITOR LA OXIDAREA ELECTROCHIMICA A DIMETILSULFURII

Rezumat

In lucrare se prezintă posibilitatea de obţinere pe cale electrochimică a DMSO pornind de la DMS prin oxidare controlată.

Sînt studiaţi parametrii de lucru electrochimici ca: natura electrozilor şi a electrolitului, solventul folosit, potenţialul electrodului de lucru, densitatea de curent cît şi posibilitatea folosirii pentru anod a unor materiale mai accesibile.

Buletinul Stiintific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

WASSERSTOFFABSCHEIDUNG AN AKTIVIERTEN EISENKATHODEN

Nemeş Maria, Tomescu Sofica

Die Wasserstoffabscheidung ist der am häufigsten auftretende Kathodenprozess in industriellen Elektrolysen. Da sie auf Eisen, das das übliche Kathodenmaterial darstellt, eine Überspannung von o,4 bis o,7 V in Abhängigkeit von der Stromdichte aufweist, würde eine Herabsetzung dieser zu einer bedeutenden Verminderung der Zellenspannung bzw. des Energieverbrauchs führen.

In der Fachliteratur werden verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der Polarisationscharakteristiken dieser Reaktion angegeben [1 - 5].

In gegenwärtiger Arbeit haben wir uns vorgenommen die elektrokatalytischen Eigenschaften einer binären Cobalt-Molybdän-Legierung, auf einer Eisenunterlage aufgetragen, in Bezug auf die Wasserstoffentladung zu analysieren.

1. Experimentelle Bestimmungen

Die elektrokatalytischen Schichten wurden durch elektrolytische Abscheidung einer binären Cobalt-Molybdän-Legierung auf einer Eisenunterlage erhalten. Die Badzusammensetzung war: $Na_2MoO_4.2H_2O$ 4,8 g/l, $CoSO_4.7H_2O$ 61,8 g/l, $C_6H_5O_7.5\frac{1}{2}\ H_2O$ 84 g/l, NaCl 7 g/l und NH_3 zwecks pH = 8; Stromdichte 5oo A/m^2. Aus Gewicht und polarographischer Bestimmung [6] der Zusammensetzung des Niederschlages (58% Co und 42% Mo) wurde die Schichtdicke ermittelt. Mit C_1, C_2, C_3, C_4 wurden die Kathoden mit einer Schichtdicke von 1,5, 3, 6 und 9 µm bezeichnet. Zum Unterschied von diesen wurde mit C_o die Eisenkathode ohne Deckschicht bezeichnet.

Für diese Elektroden wurden potentiodynamische Polarisationskurven aufgezeichnet. Die Elektrolysezelle hatte eine H-Form, zwecks Trennung der beiden Elektrodenräume. Die Arbeitsfläche der Kathode betrug 3 cm^2, die Gegenelektrode war aus Platin. Die Bezugselektrode war eine Quecksilber-Quecksilberoxyd-Elektrode

(Hg/HgO, NaOH 1M) deren Potential o,o82V in Bezug auf die normale Wasserstoffelektrode (NWE) betrug. Sie wurde mittels einer Luggin-kapillare mit der Arbeitselektrode in Verbindung gebracht.

Die Polarisationskurven wurden aus NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen (o,1 ÷ 6M), mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 2o mV/Min., bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Aufzeichnung erfolgte bis zu einer Stromdichte von 33o A/m^2, da oberhalb dieses Wertes der im Elektrolyten auftretende ohmische Spannungsabfall nicht mehr vernachlässigt werden kann [7]. Vor Aufzeichnung der Kurven wurde eine 5-Minuten-lange Prepolarisierung bei 25oo A/m^2 zwecks Sättigung des Kathodenraumes mit Wasserstoff durchgeführt.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Überspannung der Wasserstoffentladung die in alkalischem Medium durch die Gesamtgleichung

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad (1)$$

widergegeben wird, kann man berechnen indem man das reversible Potential aus:

$$E_{rev} = E^\circ - o,o5919\ \lg m_{OH^-} \gamma_{OH^-} \qquad (2)$$

bestimmt. Hierin ist E° = -o,828 V in Bezug auf die normale Wasserstoffelektrode (NWE), bzw. -o,91o in Bezug auf die verwendete Bezugselektrode (HgO E); m_{OH^-} die Molalität der OH^--Ionen und γ_{OH^-} - der Aktivitätskoeffizient der OH^--Ionen. Da letzterer für die konzentrierten Lösungen mit denen gearbeitet wurde nicht berechnet werden konnte, wurde er dem mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_\pm$ gleichgesetzt [8]. Durch Anwendung der in Tabellen widergegebenen $\gamma_\pm$ -Werte [9] wurden für das reversible Potential die in Tabelle 1 widergegebenen Werte berechnet.

Tabelle 1

Werte für das reversible Potential der Wasserstoffabscheidung, E_{rev}, aus NaOH verschiedener Konzentrationen

Konz., M	o,1	1	3	6
$\gamma_\pm$	o,766	o,679	o,783	1,297
$-E_{rev}$, V (HgO E)	o,844	o,9oo	o,932	o,962

Die elektrokatalytische Wirkung der angeführten Kathoden wur-

de an Hand von Tafel-Darstellungen überprüft. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, die diese Darstellung für die 6M - NaOH Lösung widergibt, entspricht die Abhängigkeit der Überspannung (η) von der Stromdichte (i) einer Tafelschen Geraden

$$\eta = a + b \lg /i/ \qquad (3)$$

worin unter Annahme eines Volmer-Heyrovski-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Volmer-Etappe ($H_2O + e \longrightarrow H_{ads} + OH^-$) $a = \frac{0,05916}{1-\alpha} \lg /i_0/$ und $b = -\frac{0,05916}{1-\alpha}$, wobei i - die kathodische Stromdichte, i_0 - die Austauschstromdichte (A/m^2) und $1-\alpha$ - den kathodischen Durchtrittsfaktor darstellen [x]. Lineare Tefel-Abhängigkeiten wurden auch für die anderen NaOH-Lösungen erhalten. Für alle untersuchten Fälle konnte eine Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung festgestellt werden, die für das untersuchte Stromdichtebereich o,2 - o,3 V betrug, wobei eine Verstärkung der elektrokatalytischen Eigenschaften für höhere Stromdichten vorauszusehen ist. Aus der Neigung der Geraden wurde der Durchtrittsfaktor und darauffolgend die Austauschstromdichte bestimmt. Auf diese Weise erhaltene Tafel - Parameter sind in Tabelle 2 widergegeben.

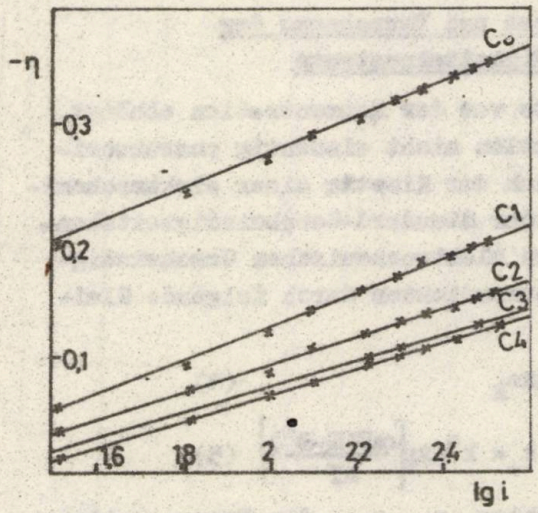


Abb.1. Tafel-Geraden für die Wasserstoffentladung aus 6M-NaOH-Lösung. C_0-Eisenkathode, C_1, C_2, C_3, C_4 - Kathoden mit elektroaktiver Schicht der Dicke 1,5; 3; 6 bzw. 9 µm.

Erwartunggemäss ist eine Zunahme der Austauschstromdichte von wenigstens einer Grössenordnung im Falle der elektroaktiven Kathoden im Vergleich zu den unbedeckten Kathoden, sowie eine Zunahme des Durchtrittsfaktors

---

[x] Da in den angeführten Beziehungen der Einfluss des Bedeckungsgrades mit adsorbiertem Wasserstoff (H_{ads}) nicht berücksichtigt wurde, sind die für i und i_0 angeführten Werte blos scheinbare Werte (bezogen auf die geometrische Fläche der Elektrode).

Tabelle 2

Experimentelle Werte der Tafel-Parameter

Elektrode	NaOH 3M		NaOH 6M	
	$1-\alpha$	i_o, A/m^2	$1-\alpha$	i_o, A/m^2
C_o	o,41	o,51	o,42	1,21
C_1	o,62	9,14	o,56	23,5
C_2	o,54	3,47	o,42	13,4
C_3	o,65	2,15	o,56	13,8
C_4	o,63	4,75	o,57	2o,9

festzustellen. Diese Änderungen der Tafel-Parameter im Falle der von uns angewandten elektroaktiven Elektroden sind im Einklang mit den Änderungen obiger Parameter im Falle anderer elektroaktiven Kathodenschichten [3, 4].

3. Diskussion der Ergebnisse und Berechnung der Standard - Geschwindigkeitskonstante

Da die Austauschstromdichte von der Konzentration abhängt, kann sie die Kinetik einer Reaktion nicht eindeutig charakterisieren. Ein eindeutiger Vergleich der Kinetik einer elektrochemischen Reaktion ist nur mittels der Standard-Geschwindigkeitskonstante, k^o, möglich, die mit den elektrochemischen Geschwindigkeitskonstanten, bzw. den Teilstromdichten durch folgende Gleichungen verbunden ist [1o]:

$$k_- = |i_-|/nFc_o \qquad E_+ = i_+/nFc_R \qquad (4)$$

$$k_- = k^o \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF(E-E^o)}{RT}\right] \quad k_+ = k^o \exp\left[\frac{nF(E-E^o)}{RT}\right] \qquad (5)$$

worin i_-, i_+ - die Teilstromdichten, c_o, c_R - die Konzentrationen der Reaktanten, k_-, k_+ - die elektrochemischen Geschwindigkeitskonstanten, E^o - das Standardpotential, n - die in der Elektrodenreaktion ausgetauschten Elektronen, F, R und T - die üblichen Grössen darstellen.

Aus obigen Gleichungen ist zu entnehmen, dass bei $E = E^o$ $k_+ = k_- = k^o$. Von dieser Feststellung ausgehend, erachteten wir es als möglich die Standardbeschwindigkeitskonstante durch die Extrapolation der kathodischen Geschwindigkeitskonstante zum Wert des Standardspotentials zu bestimmen, wobei die kathodische Geschwindigkeitskonstante aus dem kathodischen Strom (Gleichung 4 mit n=1 und $c_o = 5{,}55.1o^4$ Mole H_2O/m^3) bestimmt wurde. Abbildung 2 widergibt die Potentialabhängigkeit der kathodischen Geschwindigkeitskonstante für die Eisenkathode (C_o) sowie für eine elektroaktive

Kathode (C_4).

Die Extrapolation der Geschwindigkeitskonstante k_- zum Wert des Standardpotentials (-91o mV) ergab nachstehende Grenzwerte für die Standard-Geschwindigkeitskonstante (Tabelle 3).

Tabelle 3

Werte der Standard-Geschwindigkeitskonstante, die durch Extrapolation der kathodischen Geschwindigkeitskonstante erhalten wurden.

Elektrode	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4
k_o, m/sec.	$0,3...1,8.10^{-10}$	$0,8...5.10^{-9}$	$0,6...1,2.10^{-9}$	$0,3...1,6.10^{-9}$	$0,8...1,9.10^{-9}$

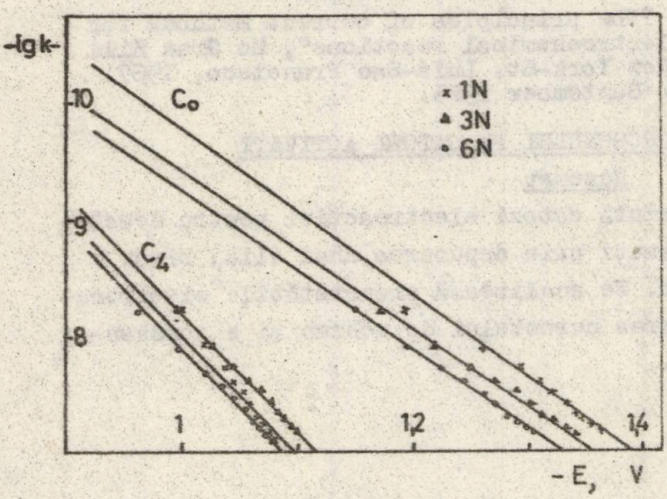


Abb2. Potentialabhängigkeit der kathodischen Geschwindigkeitskonstante.

Trotz der verhältnismässig weiten Grenzen in denen die erhaltenen Werte schwanken, teilweise erklärbar durch Unregelmässigkeiten der Oberfläche und die mit dem Studium der Wasserstofabscheidung verbundenen experimentellen Schwierigkeiten, ist eindeutig zu erkennen, dass die binäre Legierung Co-Mo eine Vergrösserung der Standard-Geschwindigkeitskonstante von wenigstens einer Grössenordnung bewirkt.

Diese Tatsache bewirkt die Abnahme der Wasserstoffüberspannung mit wenigstens 2oo mV, womit eine beachtenswerte 1o%-ige Herabsetzung des Energieverbrauchs der Wasserstofferzeugung verbunden ist.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Hund H., Chem. Ing. Techn., 39 (1967) p. 7o2.

2. Jakšić M., D. Iovanović und I.M. Csonko, Electrochim. Acta 13, (1968) p. 2o77.

3. Jakšić M., C. Lačnjevac, R. Atamasoski und R. Adžić, Proceedings of the Oronzio de Nora Symposium, 1979.

4. Darlington W.B., ibid.

5. Pecherskaja A.G. und U.V. Stender, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 75 (195o) p. 831.

6. Kolthoff L.M. und J.J. Lisigane, "Polarography", vol. II, Interscience, London, 1952.

7. Vetter K., "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.

8. West J.M., "Basic Electrochemistry, Van Nestrand Reinhold Company, New York-Cincinnati-Toronto-London, 1973.

9. Dobos D., "Electrochemical Data", Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1975.

1o. Damaskin B.B., "The principles of current methods for the study of electrochemical reactions", Mc Graw Hill Book Company, New York-St. Luis-San Francisco, 1967.

Eingegangen, 2o September 1983.

DESCARCAREA HIDROGENULUI PE CATOZI ACTIVATI

Rezumat

În lucrare se prezintă catozi electroactivi pentru descărcarea hidrogenului obţinuţi prin depunerea unui aliaj binar Co-Mo pe suport de fier. Se analizează proprietăţile electrocatalitice prin determinarea curentului de schimb şi a constantei de viteză standard.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

ESTIMATION OF THE DIFFUSIONAL HINDRANCE IN POLYMER-ATTACHED ACTIVE GROUPS CATALYSIS.

II. EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS IN LIQUID-SOLID ISOTERMAL SYSTEMS.

Idiţoiu Cornelia, Segal E.[x] and Mihai Stela

1. Introduction

Physical processes of mass and heat transport are especially important for the study of heterogeneous catalytic systems. Since they necessarily accompany every heterogeneous catalytic reaction, mass and heat transport processes can distort, or even totally obscure, the intrinsic relationships between the chemical reaction and catalyst. If experimental conditions are improper, the apparent kinetics of the reaction, the product distribution and even the catalyst life, will be much more determined by the nature of the these physical processes than by the chemistry of the studied system/1/.

In a previous work we emphasied and analysed the rate-controlling step in the liquid-solid systems catalyzed by the polymer-attached active groups/2/. Based on earlier conclusions /2/, this paper is concerned with experimental measurements of the diffusion hindrance in isothermally operated liquid-solid catalytic systems.

As a test reaction we used the acid heterolysis of cumene hidroperoxide (HPC) for phenol and acetone according to following scheme:

$$C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OOH \xrightarrow{cat.} C_6H_5OH + CH_3-\overset{O}{C}-CH_3 \qquad (1)$$

Commercial importance of reaction (1) is well-known.

2. Experimental part

Reaction (1) was catalyzed by acid sulfonic groups which were attached in polystyrene-divinylbenzene resins or, in the case of

[x] Polytehnic Institute of Bucharest,
13 Republic Av.,
70031 Bucharest- Roumania

heterogeneous systems, they were bonded in (PTSA) p-toluenesulfonic acid/3/. Some physical properties of the polymer catalysts are presented in table 1.

For the reasons descriebed previously/4/ acetone has been chosen as solvent for the above test reaction.

Before use in experimental measurements of HPC intraparticle diffusion, the catalysts from table 1, were inactivated by passing into Na^+ form. In order to separate physical form chemical process, it was assumed that diffusion rate in Na^+ form catalysts is of appropriate size as in acid form cation exchangers.

The experiments were performed in a batch reactor containing a known thermostated solution of HPC in acetone. Each inactivated catalyst from table 1, was dried and swelled in acetone at 40°C, for about one hour. HPC diffusion in all catalysts was followed by time concentration decrease, using the idometric method/5/.

3. Results and discussions

From experimental data we calculated the tangents of straight lines: $\log(C_o - C_i) = f(t)$, which were normalized for 1 cm^3 catalyst, in order to obtain diffusion constant values k_D^x. Knowing the values of k_D^x average particle radius r_o, and total geometrical surface area Sg, it was possible to find the effective diffusion coefficients $\bar{D}_{HPC}$ in all stidied catalysts. Molal distribution coefficients λ_{HPC} of the reactant, were found from equilibrium concentration of HPC in catalys $\bar{C}_{HPC}$, and solution C_{HPC}. All these calculus results are presented in table 2.

In order to check up the film diffusion extent, it was nedeed to use Scheibel's relationship for estimation of D^o_{HPC} (diffusion coefficient of HPC in acetone at 40°C and infinite dilution)/6/. This value is: $D_{HPC} = 3{,}627 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$. For the same purpose, it was also necessary to find $k_s \cdot r_o$ product, where: k_s-rate constant of chemical surface reaction. The reckoning of k_s, uses $k_{hom} = 4{,}054 \cdot 10^{-1}$ $(Eqv)^{-1} \cdot sec^{-1}$, /3/, and $d = 10^{-6}$ cm given in literature/7/, where: k_{hom}- rate constant of reaction (1) at 40°C homogeneously catalyzed by PTSA, and d= thickness of surface layer in which reaction occurs. The calculated values of $\bar{k}$ (reaction rate constant in catalyst), k_s, $k_s \cdot r_o$ and $3k_s/r_o$, are given in table 3.

Comparing the values of $k_s r_o$ with D^o_{HPC} and $\bar{D}_{HPC}$, as was shown before/2/, results that HPC reactant is not excluded from catalyst and film diffusion, or surface reaction are not rate-dermining steps in our operation conditions.

The extent of intraparticle diffusion was checked up with the

The properties of catalysts.

Table 1.

Catalyst	The crosslinking degree (% DVB)	Average diameter of catalyst beads (mm)	Apparent density in air (dried) (g/cm^3)	Total exchange capacity (dried)	
				meq./g	meq/cm^3
Amberlyst 15	20	0,284-0,417	0,47	4,71	2,21
Amberlyst XN-1005	20	0,284-0,417	0,49	3,42	1,67
Amberlyst XN-1008	20	0,284-0,417	0,86	4,81	4,14
Amberlyst XN-1010	20	0,284-0,417	0,87	5,01	4,37
Vionit CS-22	18-20	0,284-0,417	0,60	4,00	2,39
Vionit CS-31	6	0,284-0,417	0,70	2,44	1,71
Vionit CS-32	15	0,284-0,417	0,57	3,76	2,14
Dowex 50W x 2	2	0,150-0,284	0,75	5,76	4,34
Dowex 50W x 4	4	0,150-0,284	0,74	5,36	3,99
Dowex 50W x 8	8	0,150-0,284	0,66	5,20	3,44
Dowex 50W x 12	12	0,150-0,284	0,65	5,10	3,35

Table 2.

The diffusion and HPC distribution features in anhidrous catalytic systems of cation exchangers/acetone at 40°C.

Catalyst	$r_o \times 10^2$ (cm)	V (cm^3)	$S_g \cdot 10^{-2}$ x) (cm^2)	$k_D^x \cdot 10^3$ ($s^{-1}cm^3$)	$\bar{D}_{HPC_2} \cdot 10^7$ ($cm^2 s^{-1}$)	λ_{HPC} xx) (molal)
Amberlyst 15	1,8723	1,0818	1,7334	6,6672	7,2014	11,95
Amberlyst XN-1005	1,8328	1,1085	1,6368	5,0374	5,6406	9,03
Amberlyst XN-1008	1,7867	1,0270	1,6791	5,8491	6,2240	6,61
Amberlyst XN-1010	1,7797	1,0150	1,6857	6,0107	6,3459	7,85
Vionit CS-22	2,1618	1,2200	1,3877	7,8491	12,2276	19,30
Vionit CS-31	2,0185	1,0000	1,4862	11,6730	15,8538	11,57
Vionit CS-32	2,3040	1,1891	1,3021	9,0623	16,0353	6,04
Dowex 50W x 2	1,0909	1,1470	2,7500	23,7663	9,4279	22,36
Dowex 50W x 4	1,0509	1,0256	2,8546	19,1498	7,0496	51,43
Dowex 50W x 8	1,0871	1,0941	2,7596	8,1998	3,2302	30,67
Dowex 50W x 12	1,0509	1,0256	2,8547	7,4831	2,7548	20,26

x) $S_g = \frac{3V}{r_o}$ (for 1 cm^3 of catalyst) ; xx) $\lambda_{HPC} = \bar{C}_{HPC} / C_{HPC}$; $\bar{D}_{HPC} = k_D^x \cdot r_o / S_g$

The parameters of over-all process: solvent = acetone; temperature = 40°C; C^{o}_{HPC} = 0,1 Eqv.l^{-1}.

Table 3.

Catalyst	$\bar{k} \cdot 10^{4}$ $(cm^{3}\ s)^{-1}$	$k_s \cdot 10^{10}$ $(cm\ s)^{-1}$	Φ	η	$k_s r_o \cdot 10^{12}$	$\frac{3k_s}{r_o} \cdot 10^{8}$	$\bar{k} \cdot \lambda \cdot \eta \cdot 10^{2}$
Amberlyst 15	8,94	8,94	0,480	0,9890	16,74	14,3246	1,0570
Amberlyst XN-1005	6,77	6,77	0,635	0,9736	12,40	11,0814	0,5952
Amberlyst XN-1008	16,80	16,80	0,928	0,9462	30,02	9,4028	1,0512
Amberlyst XN-1010	17,73	17,73	0,941	0,9450	31,55	9,9624	1,3144
Vionit CS-22	9,68	9,68	0,608	0,9821	20,93	13,4333	1,8348
Vionit CS-31	6,93	6,93	0,435	0,9811	13,99	10,2997	0,7866
Vionit CS-32	8,66	8,66	0,422	0,9894	19,95	11,2760	0,5175
Dowex 50W x 2	17,58	17,58	0,9891	0,9891	19,18	48,3454	3,8747
Dowex 50W x 4	16,17	16,17	0,503	0,9835	16,99	46,1604	8,1790
Dowex 50W x 8	13,94	13,94	0,715	0,9674	15,15	38,4693	4,1360
Dowex 50W x 12	13,60	13,60	0,738	0,9650	14,29	38,8239	2,6589

$k_{om} = 4,054 \cdot 10^{-1}\ (Eqv.)^{-1}_{kat.}\ s^{-1}$ [3];

$k_s = \bar{k} \cdot V_{kat} \cdot d$; $V_{kat} = 1\ cm^{3}$; $d = 10^{-6}$ cm.

values of Thiele moduls ϕ, the factor η (degree of catalyst utilization) and $\bar{k} \cdot \lambda_{HPC} \cdot \eta$ product, also given in table 3. From this data follows that internal chemical reaction is the rate-controlling steps because $\phi < 0,5$, only in three cases: Amberlyst 15, Vionit CS-32 (macroporous resins) and Dowex 50W x 2 (gel resin). In the remainder instances it results, by comparison of the $\bar{k} \cdot \lambda_{HPC} \cdot \eta$ values with $3k_s/r_o$, that overall process is limited by internal diffusion simultaneous with chemical reaction. However, internal diffusion hindrance is not very strong because efficiency factor η is grater then 0,94 in all cases.

4. Conclusion

The above results prove how simple diagnostic experiments with simple calculations allow catalytic researcher to understand and estimate the rate-limiting steps in isothermal liquid-solid systems.

REFERENCES

1. Roberts G.V. in "Catalysis in Organic Synthesis 1976", Ed. Rylander P.N., Greenfield H., Academic Press, Inc., 1976, p. 2.

2. Idiţoiu Cornelia, Segal E., Bul. Stiinţific şi Tehnic I.P.T. Ser. Chimie, 28(42), 1983.

3. Idiţoiu Cornelia, Ph. D. Thesis, Inst. Pol. Bucureşti, 1979.

4. Horescu I., Idiţoiu C., Rev. Chim. (Bucureşti) 27, 578(1976).

5. Amstroung G.P., Hall R.H., Quin D.C., J. Chem. Soc., 1958, p. 666.

6. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, N.Y., 1977, p. 57-59; 571-78 and table 11-5.

7. Helfferich F., Ion Exchange", McGraw-Hill, N.Y., 1962, p. 546.

Received: 30 August 1983.

EVALUAREA FRINARILOR DIFUZIONALE IN CATALIZA PE GRUPARI ACTIVE ANCORATE IN POLIMERI

II. COEFICIENTI EFECTIVI DE DIFUZIE IN SISTEME IZOTERME LICHID-SOLID

Rezumat

Se prezintă metode experimentale şi de calcul pentru testarea şi evaluarea frînarii difuzionale posibile în sisteme catalitice lichid-solid operate izoterm. Utilizînd ca reacţie model heteroliza hidroperoxidului de cumen catalizată de diferite tipuri de răşini sintetice cationitice, se evidenţiază posibilităţile de măsurare a frînărilor difuzionale în astfel de sisteme catalitice.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF 2,4-TOLUILENE DIISOCYANATE

Cotarcă L., Moraru Ariana and Bacaloglu R.

1. Introduction

Methods of sampling and analysis of isocyanates include colorimetry [1-3] , thin-layer chromatography (TLC) [4,5] , high performance liquid chromatography (HPLC) [6-13] , and gas-liquid chromatography (GLC) [14-16] .

HPLC procedures are described for the analysis of aliphatic and aromatic isocyanates using columns as Spherisorb S 5 ODS [7] , μ Bondapak CN [8] and μ Bondapak C_{18} [13] , Hypersil-ODS [10,11] , Lichrosorb Si 60 [9] and Waters Radial Pak-A-ODS [12]. The typical elution systems were MeOH:H_2O [7,13] , MeCN:H_2O (aqueous buffer) [8,10-12] , EtOH:isooctane and MeOH:CH_2Cl_2 [9] . The separations were carried out after derivatization with N-(nitrobenzyl)-N-n-propylamine [6,9], 1-(2-pyridyl)-piperazine [10,13] and 9-(N-methylaminomethyl) antracene [12] to produce strongly UV absorbing compounds. Fluorimetric [8] and electrochemical [11] detections have been used, too.

Gas-liquid chromatographic method involves the acidic hydrolysis of isocyanates to amines, toluene extraction, reaction with heptafluorobutiric acid anhydride to form the corresponding amides and separation on a glass column packed with 3% OV-225 on 100-120 mesh Chromosorb W-HP and monitored by ECD [14] . The corresponding diamines of diisocyanates can be also derivatized with N,N-dimethylformamide dimethyl acetal and analyzed by gas chromatography on glass columns packed with 3% OV-1 on Gas Chrom Q (100-120 mesh) at 250°C and selected ion (m/e 232) MS detection [15] . A GLC separation of trace

quantities of these amines without derivatization, on glass columns packed with Penwalt 223/KOH treated Gas Chrom R (80-100 mesh) programmed between 70 and 210°C and nitrogen selective detection is reported [16].

This paper reports a rapid GLC method for the determination of small amounts of 2,4-toluilene diisocyanate (TDI), using a glass column packed with 5% OV-17 on Chromosorb W-HP 80-100 mesh. The method has been developed in order to follow the amine conversion in the classical phosgene synthesis of aliphatic and aromatic isocyanates.

2. Results and discussions

In preliminary work many possible liquid phases have been investigated for use in the separation and quantitation of isocyanates. The silicone liquid phases of OV-type have proved to be superior in all respects. Silicones appear to posses the inertness or resistance to chemical attack by the underivatized isocyanate as well as good thermal stability. The polar Si-O-Si bond undoubtedly has a beneficial effect on the -NCO group in terms of separation ability [17]. However, the silicone columns must be checked periodically as they do have a limited life in these conditions. The first evidence of deterioration will be evidenced by tailing, followed by loss of resolution. When this occurs, poor quantitative results will be obtained even though the column is calibrated frequently. Our column shows no considerable increase of peak asymmetry or loss of kinetic efficiency after 500 working hours. On the other hand, the selectivity for the isomeric diisocyanates as 2,4- and 2,6-toluilene diisocyanates is not adequate for separation and quantitation.

As solvents and internal standards, aliphatic esters are suitable.

Test samples of 2,4-toluilene diisocyanate in n-butyl acetate solution have been gas chromatographied in order to establish the best GLC conditions and to appreciate the column performance. A medium polar liquid phase OV-17 (Σ_1^5 McReynolds 884) supported by filtration method on Chromosorb W-HP has been selected for the quantitative work.

Methyl stearate was proved to be a very suitable internal standard for small 2,4-toluilene diisocyanate concentrations, the solvent itself being used as internal standard for higher concentrations.

The relative uncorrected retention times to n-butyl acetate were: n-butyl acetate 1.00, 2,4-toluilene diisocyanate 4.12, methyl stearate 8.51 and 2,4-toluilene diamine 9.60.

FID response factors (f_i) relative to methyl stearate and n-butyl acetate were easily determined by plotting the calibration curves for the chromatographic signals of solutions of different known 2,4-TDI concentrations (0.5-10%) in n-butyl acetate, containing all the same concentration of methyl stearate (3%). The calibration curve equations are:

$$g_i = g_{st}\left(0.029 + 0.7087 \frac{S_i}{S_{st}}\right) \qquad (r = 0.997) \quad (1)$$

for methyl stearate as internal standard and,

$$g_i = g_{st}\left(-0.0364 + 1.517 \frac{S_i}{S_{st}}\right) \qquad (r = 0.995) \quad (2)$$

for n-butyl acetate as internal standard, where g_i and g_{st} have the significance of measured weights (g) ang S_i and S_{st} are the peak area. Indices i and st refer to the 2,4-toluilene diisocyanate and internal standard respectively.

The FID linear dynamic range was 10^5. A set of determinations was set up to plot the absolute calibration curve for low 2,4-TDI concentrations (up to 3%). n-Butyl acetate was used as solvent. The calibration curve equation is:

$$g_i = 0.011 + 49.431\ A \cdot S_i \qquad (r = 0.987) \quad (3)$$

where g_i represents injected amounts of 2,4-toluilene diisocyanate (μg) and S_i peak area (mm^2) multiplied by FID attenuation (A). A detection limit of 4.5 nanograms 2,4-toluilene diisocyanate was obtained.

Using the calibration curve equation (1), 2,4-toluilene diisocyanate was determined in solutions of known concentrations by means of gas-liquid chromatographic method (A) comparatively with the volumetric method (B) by automatic

potentiometric titration of unreacted di-n-butyl amine with hydrochloric acid [17] .

Table 1

The comparative results for the chromatographic (A) and volumetric (B) determination of 2,4-toluilene diisocyanate

Weighted(g)	Method A			Method B		
	Found(g)[a]	s_{rel}%[b]	Error%	Found(g)[a]	s_{rel}%[b]	Error%
0.7684	0.7707	0.244	0.23	0.7775	1.021	0.91
0.9356	0.9367	0.127	0.11	0.9481	1.314	1.25
1.4378	1.4404	0.251	0.26	1.4582	2.742	2.04
2.1563	2.1574	0.135	0.11	2.1672	1.625	1.09
3.0477	3.0500	0.249	0.22	3.0651	1.094	1.74

[a] average value of five independent determination from the same solution;

[b] relative standard deviation of found amounts of 2,4-toluilene diisocyanate

Comparison of the results presented in Table 1 shows a good agreement between the weighted and experimentally found values and the higher accuracy of the GLC method as compared to the volumetrical one.

3. Experimental

Materials. 2,4-toluilene diisocyanate (Merk), methyl stearate (Merk) and n-butyl acetate (Reactivul) of chromatographic purity were used. Particular attention has been paid to the anhydrification of the solvent, n-butyl acetate according to the methods described in [18] . Toluene, isopropyl alcohol and hydrochloric acid, used as reagents for potentiometric titration were Reactivul products purified before use. The liquid phase OV-17 and the support Chromosorb W-HP 80-100 mesh were supplied by Applied Science and Carlo Erba respectively.

Column packing. OV-17 of 5% concentration was supported on Chromosorb W-HP 80-100 mesh by filtration technique according to the procedure described in [19] . After packing in glass tubing, the column was conditioned over night under low carrier gas flow (15 ml/min) at 330°C.

Apparatus. The gas-liquid chromatographic measurements were carried out with a Carlo Erba FRACTOVAP 2400 T heated dual flame-ionization detector programmed instrument. It was equipped with a SPEEDOMAX XL 681 A (Leeds & Northrup Ital.) recorder. The columns employed were 200 x 0.3 cm I.D., glass tube operating between 120-265°C (10°/min). Nitrogen was used as the carrier gas at a flow-rate of 30 ml/min approximately. Flow ratio N_2:H_2:Air was 2:1:9. The injection port and detector were maintained at 250°C and 300°C respectively. The samples were introduced with a 5-µl Hamilton microsyringe (injection volumes of 0.5-1.0 µl). For the accurate measurement of peak area, a magnifying glass with 10^{-1} mm precision was used for the peak width at half height reading.

The volumetric analysis of isocyanate has been carried out using the reaction of 2,4-toluilene diisocyanate with an excess of di-n-butyl amine and retitration of the excess with hydrochloric acid 0.1 N [17] .

The automatic potentiometric titration was carried out by means of a system consisting of RADELKIS OP-208 pH-meter with glass and calomel-electrode, RADELKIS OP-930 automatic burette and RADELKIS OH-814/1 recorder.

REFERENCES

1. Marcali K., Anal.Chem., 29, 552 (1957)
2. Grim K. E. and Linch A. L., Amer.Ind.Hyg.Ass.J., 25, 285 (1964)
3. Larkin R. L. and Kupel R. E., Amer.Ind.Hyg.Ass.J., 30, 640 (1969)
4. Keller J., Dunlap K. L. and Sandridge R. L., Anal. Chem., 46, 1845 (1974)
5. Keller J. and Sandridge R.L., Anal.Chem., 51, 11, 1868 (1979)
6. Vogt C. R. H., Ko C. Y. and Ryan T. R., J.Chromatog., 134, 451 (1977)
7. Bagon D. A. and Purnell C. J., J.Chromatog., 190, 175 (1980)
8. Levine S. P., Hoggatt J. H., Chladek E., Jungclaus G. and Gerlock J. L., Anal.Chem., 51, 8, 1106 (1979)

9. Bagon D. A. and Purnell C. J., J.Chromatog., 190, 193 (1980)

10. Goldberg P. A., Walker R. F., Ellwood P. A. and Hardy H. L., J.Chromatog., 212, 93 (1981)

11. Wawick C. J., Bagon D. A. and Purnell C. J., Analyst (London), 106, 676 (1981)

12. Anderson K., Gudehn A., Levin J. and Nilsson C., Chemosphere, 11, 1, 3 (1982)

13. Chang S. N. and Burg W.R., J.Chromatog., 246, 113 (1982)

14. Skarping G., Sango C. and Smith B. E. F., J.Chromatog., 208, 2, 313 (1981)

15. Pascale A. D., Cobelli L., Paladino R., Pastorello, Frigerio A. and Sala C., J.Chromatog., 256, 352 (1983)

16. Audunsson G. and Mathiasson L., J.Chromatog., 261, 253 (1983)

17. David D. J. and Staley H. B., Analytical Chemistry of the Polyurethanes, Wiley-Interscience, New York, 1969, p.87, 97

18. Perrin D. D., Armarego W. L. F. and Perrin D. R., Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1980, p.145

19. Supina W., The Packed Column in Gas Chromatography, Supelco, Bellefonte, 1979, p.95

Received: 25th of Jan.1984

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE GAZ-LICHID A 2,4-TOLUILEN DIIZOCIANATULUI

Rezumat

S-a studiat o metodă de analiză cantitativă a 2,4-toluilen diizocianatului prin cromatografie gaz-lichid utilizînd coloane de sticlă umplute cu 5% OV-17/Chromosorb W-HP şi detecţie cu ionizare de flacără. Eroarea metodei nu depăşeşte 0,3%. Pentru controlul acurateţei metodei s-au efectuat determinări comparative prin titrare potenţiometrică automată. Metoda serveşte la urmărirea reacţiei de sinteză a izocianaţilor aromatici prin procedeul clasic de fosgenare a aminelor corespunzătoare.

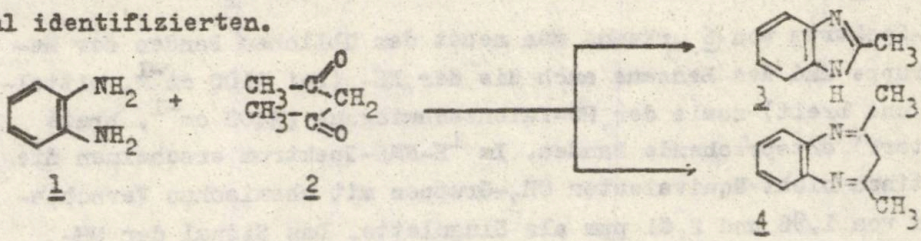
Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

SYNTHESEN VON AZEPINEN AUS N-NUCLEOPHILEN UND PENTAN-2,4-DION

Glatt,H.-H, Csunderlik C., Bacalglu R., Mălureanu-Munteanu Mirela, Glatt Ingrid

Die Darstellungen von Azepinen aus N-Nucleophilen und β-Ketocarbonsäureestern oder β-Diketonen wurden schon früher untersucht/1/, wobei jedoch die Literaturangaben widersprüchlich sind /2/. So ist z.B. bekannt, dass wenn ein β-Ketocarbonsäureester mit o-Phenylendiamin reagiert, oftmals anstelle des erwarteten Diazepins 2-Methylbenzimidazol entsteht/1 und dort zit.Lit./. In Anbetracht dieser Daten haben wir die Reaktionen des Pentan-2,4-dions mit N-Nucleophilen näher untersucht.

Lässt man o-Phenylendiamin 1 mit Pentan-2,4-dion 2 in o-Xylen reagieren, wird mit mässiger Ausbeute (30%) 2-Methylbenzimidazol 3 erhalten, das wir anhand seines Schmelzpunktes, sowie durch IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifizierten.

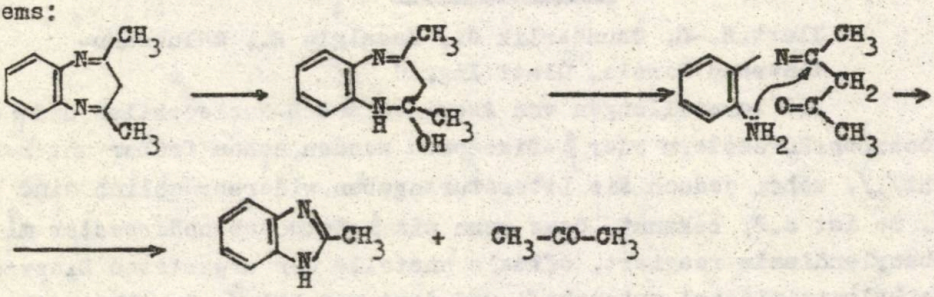


1 2 3 4

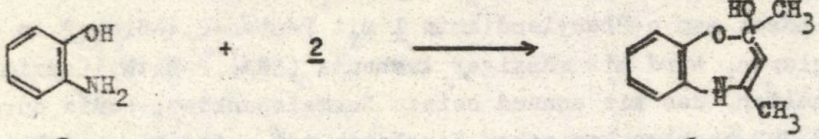
In viel tiefer siedenden Lösungsmitteln (CCl_4) bildet sich jedoch das 5,7-Dimethylbenzo-1,4-diazepin 4 (Ausbeute 36%), das einen mit den Literaturangaben gut übereinstimmenden Schmelzpunkt hat und dessen Struktur wir durch Elementaranalyse und durch IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie sicherstellten.

In Dioxan ist die Rohausbeute an 4 bedeutend höher (74%). Wird 4 aus Wasser umkristallisiert geht es in 3 über (Ausbeute 50%).

Diesen Übergang von 4 in 3 konnten wir auch durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgen. In Nitrobenzen-d_5 ist 4 selbst bei 140°C stabil, während es in DMSO-d_6; D_2O (1:1) schon bei 90°C nach zirka 40 Minuten vollständig in 3 übergeht. Es ist offensichtlich, dass die Bildung von 4 kinetisch, während jene von 3 thermodynamisch bedingt wird. Die Umwandlung von 4 in 3 benötigt den nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls und das Öffnen des Azepinrings, gefolgt vom Angriff der Aminogruppe sowie der sauren Spaltung des β-Diketonsystems:



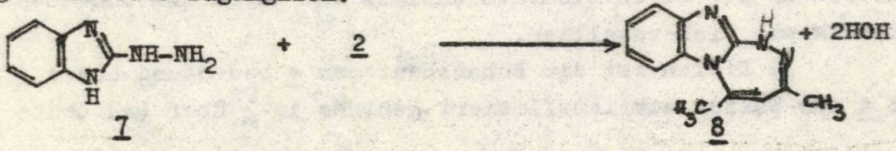
Beim Umsetzen des o-Aminophenols 5 mit 2 in o-Xylen wird das nicht beschriebene Oxazepin 6 mit 54 %-iger Ausbeute erhalten:



5 6

Im IR-Spektrum von 6 erkennt man nebst den üblichen Banden der Methylgruppe und des Benzens auch die der NH- (bei 3100 cm^{-1}, mittelstark und breit) sowie der HO-Valenzschwingung (3400 cm^{-1}, breit und stark) entsprechende Banden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen die magnetisch nicht äquivalenten CH_3-Gruppen mit chemischen Verschiebungen von 1,96 und 2,01 ppm als Singulette. Das Signal der NH-Gruppe erscheint bei 9,78 ppm und jenes der OH-Gruppe bei 12,15 ppm.

Lässt man 2-Hydrazinobenzimidazol 7 mit 2 in DMFA reagieren, wird das noch nicht beschriebene Benzimidazolotriazepin 8 mit 35 %-iger Ausbeute zugänglich:



7 8

Die Struktur von 8 wurde durch Elementaranalyse sowie IR-spektroskopisch sichergestellt. Im IR-Spektrum von 8 lassen sich die CH_3-Gruppen (Banden bei 2910, 2860, 1450, 1375 cm^{-1}), die NH-Gruppe (Valenzschwingung 3120 cm^{-1}) sowie die Banden des Heterocyclus erkennen.

Beschreibung der Versuche

5,7-Dimethylbenzo-1,4-diazepin 4. 19 mM 1 und 22 mM 2 werden in 15 ml trockenen CCl_4 sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches fällt 4 kristallin aus (Ausbeute 36 %). Schmelzpunkt 135 - 137°C (130 - 132°/1/); $C_{11}H_{12}N_2$ (Molekularmasse 172,23) berechnet: % C 76,71, % H 7,02, % N 16,27; gefunden: % C 76,31, % H 7,06, % N 16,33; IR (cm^{-1}): 3045 ms (ν_{CH} arom.), 2980 ms (ν_{CH_3} und ν_{CH_2}), 2925 ms (ν_{CH_3}), 2895 schw (ν_{CH_2}) 1615 s ($\nu_{C=N}$), 1590 Schulter schw (Sk arom.), 1450 ms ($\delta^{a}_{CH_2}$ und δ^{as}_{CH}) 1430 ms, 1420 ms (Heterocyclus), 1380 s ($\delta^{s}_{CH_3}$), 1290 (ν_{C-N}), 1260 und 1210 schw (Heterocyclus), 1115 ms, 1005 schw, 970 schw, 930 schw, 880 ms (γ_{CH_3}), 825 schw, 780 s und 755 s und 730 ms (o-disubstituierter Benzenkern). NMR: ($CDCl_3$; TMS) δ (ppm): 2,35 Singulett, 6H (zwei CH_3-Gruppen); 2,83 Singulett, 2H (CH_2-Gruppe); 7,13 - 7,15 AA'BB'- Multiplett (aromatische Protonen), 4H.

7-Hydroxy-5,7-dimethylbenzo-1,4-oxazepin 6. 31 mM 5 und 31 mM 2 werden in 100 ml o-Xylen sechs Stunden unter Rückfluss gekocht Beim Erkalten fallen rostbraune Nadeln aus (Ausbeute 63 %); Schmelzpunkt 182 - 185°C (aus o-Xylen); IR (cm^{-1}): 3400 ms (ν_{OH}), 3100 ms breit (ν_{NH}), 2870 schw (ν_{CH_3} ν_{CH_2}), 1650 ms ($\nu_{C=C}$), 1590 s ($\nu_{C=N}$ und Sk aromatisch), 1520 s (Sk aromatisch), 1460 und 1430 ms (δ_{CH_3} und δ_{CH_2}), 1380 ms ($\delta^{s}_{CH_3}$), 1300 s (ν_{C-O}), 1280 ms (ν_{C-N}), 1230 ms, 1180 schw, 1140 schw, 1100 schw, 1020 schw, 1000 schw, 920 ms, 820 ms, 760 s (o-substituierter Benzenkern), 670 schw. NMR ($CDCl_3$: DMSO-d_6 L:1)Standard TMS) δ (ppm): 1,96 Singulett, 3H (CH_3-Gruppe), 2,01 Singulett, 3H (CH_3-Gruppe), 5,18 Singulett, 1H (=CH-Gruppe), 6,63 - 7,15, 4H, ABCD-Multiplett (aromatische Protonen), 9,78 Singulett, 1H (NH-Gruppe), 12,15 Singulett, 1H (HO-Gruppe).

Benzimidazolo/a,c/-5,7-dimethyl-1,2,4-3H-triazepin 8. 12 mM 7 und 12 mM 2 werden in 100 ml DMFA zirka eine Stunde auf 70

bis 75°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit HOH ausgefällt; Ausbeute 35 %; Schmelzpunkt 127 - 129°C; $C_{12}H_{12}N_4$ (Molekularmasse 212,25), berechnet: % C 67,91, % H 5,70, % N 26,40; gefunden: % C 68,48, % H 5,38, % N 26,54; IR (cm^{-1}): 3130 ms breit (ν_{NH}), 3080 ms (ν_{CH}arom), 2910 schw (ν_{CH_3} und ν_{CH_2}), 1610 ms ($\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=N}$), 1560 s und 1530 s (Sk aromatisch), 1470 schw (Sk aromatisch), 1440 schw ($\delta^{as}_{CH_3}$), 1385 schw ($\delta^{s}_{CH_3}$), 1320 ms (ν_{C-N}), 1270 s, 1210 schw, 1120 schw, 1090 schw, 1010 schw, 980 schw, 890 schw, (γ_{CH_3}), 790 ms, 760 ms, 710 s (o-disubstituierter Benzenkern).

2-Hydrazinobenzimidazol 7 wurde aus Benzimidazol-2-sulfonsäure und Hydrazin nach /3/ gewonnen, während die Sulfonsäure durch $KMnO_4$-Oxydierung des 2-Merkaptobenzimidazols /4/ hergestellt wurde.

Die IR-Spektren der KBr-Presslinge wurden mit einem IR 75 SPECORD (Carl Zeiss Jena) aufgenommen.

Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Studien wurden mit einem TESLA BS 487 C Gerät (80 MHz) vorgenommen.

Elementaranalysen wurden auf einem Elemental Analyzer Modell B 200 (VARIAN) ausgeführt.

LITERATURÜBERSICHT

1. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2-nd Edit. (editor S. Coffey), vol IV Heterocyclic Compounds Part K, Elsevier 1979

2. C.A.C. Kaley, Maitland P., J. Chem. Soc., 1951, 3155
3. Bower, J.D., Doyle F.D., J. Chem. Soc., 1957, 727

4. Everett J.G., J.Chem. Soc., 1930, 2402

Eingegangen am: 25 Januar 1984

SINTEZE ALE UNOR AZEPINE DIN N-NUCLEOFILI SI PENTAN-2,4-DIONA

Rezumat

In lucrare se descriu sintezele a trei sisteme azepinice din N-nucleofili (o-fenilendiamină, o-aminofenol şi 2-hidrazinobenzimidazol) şi pentan-2,4-dionă, dintre care două sînt nemenţionate în literatura de specialitate. Compuşii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin punctele lor de topire, analiză elementară cantitativă (C, H, N), spectre de infraroşu şi spectre de rezonanţă magnetică nucleară protonică.

Buletinul Stiintific si Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

MOLEKULAR-ORBITALRECHNUNGEN MIT SPEZIFISCHER PARAMETRISIERUNG 2. BERECHNUNG VON IONISIERUNGSPOTENTIALEN DURCH DIE HUCKEL-METHODE MIT SPEZIFISCHER PARAMETRISIERUNG (MOSP)

Bacaloglu R. und Bacaloglu Ilse

Die Hückel-Methode mit spezifischer Parametriesierung [1] ist eine Rechnungsmethode der Molekularen Orbitale die in Betracht nimmt, dass sowohl das Coulomb- als auch das Rezonanz-Integral im Falle einer Bindung zwischen zwei Atomen X-Y von ihren Elektronegativitäten, also von ihren effektiven Ladungen bestimut werden muss. Die effektive σ-Ladung der Atome wurde anhand der Elektronegativitäten der Atomen mit der PEOE (Partial Equalization of Orbital Electronegativity) Methode berechnet. Die so errechnete σ-Ladunge wurde zum Berechnen der Elektronegativitäten der p und n Orbitale (X_x,Y_y) herangezogen und anhand dieser wurden die Coulomb- (α_x) und Rezonanz-Integrale (β_{xy}) nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\alpha_x=(0,324 \cdot X_x - 1,812)\beta + \alpha$$

$$\beta_{xy}= S_{xy}(0,483 \cdot (X_x + X_y) - 1,614)\beta$$

wo S_{xy} das Uberlappungsintegral der p oder n Orbitale der zwei X und Y Atome darstellt.

Nachher werden diese Integrale in eine gewöhnliche HMO-Rechnung eingeführt. Die so errechneten π Ladungen werden von neuem in einer itterativen Rechnung der σ Ladungen verwendet, wobei korrektierte σ-π Ladungen erhalten werden. Anhand dieser resultate wurden die Rechnungen wie oben wiederhohlt bis sich die zwischen zwei Rechnenzyklen erhaltenen Dipolmomente weniger als 0,01 D ändern.

Die Photoelektronenspektren sind in einer gewissen Aproximation ein direktes Mass der Energien der verschiedenen Molekular-Orbitale einer Verbindung. Die quantitative Korespondenz zwischen

den durch Photoelekronenspektroscopie bestimmten Ionisierungspotentialen und der Energie der Orbitale, von welchen das Elektron entfernt wurde, wird durch "Koopmans Satz" bestimmt [2]. Nach diesem Satz ist das Ionisierungspotential eines geschlossenen Molekuls in einer ersten Aproximation gleich mit der Energie der Orbitale mit negativem Zeichen. Der Erfolg des "Koopmanns Satzes" hängt von einer glücklichen Ausgleichung zweier ziemlich grosser Fehler ab. Der erste stammt von der Voraussetzung dass nach der Entfernung des Photoelektrons, die Orbitale und deren Energie unverändert bleiben. Das ist natürlich nicht wahr und zahlreiche Rechnungen zeigen, dass die Reorganisierungsenergie der Orbitale in diesen Fällen für jedes Orbital eine Veränderung von 2-3 eV betragen kann. Anderseits, die augenblickliche Korrelation der Elektronenbewegung in einem Molekularsystem wird in einer Hartree-Fock Wellenfunktion vernachlässigt. So ensteht ein Korrelationsenergie-Fehler von ungefähr 2 eV.

Der Vergleich der experimentallen Ionisierungspotentiale mit den durch fortgeschrittene Rechnenmethoden erhaltenen Orbitalenergien, zeigt gewönlich einen Fehler von ungefähr 8-10%, wenn die Moleküle aus Elementen der ersten Periode gebildet sind [3].

Die Hückel-Methode erlaubt nur die Berechnung der Orbitalenergien als Funktion der Coulomb- (α) und Resonanz-Integrale(β):

$$\varepsilon_i = \alpha + x_i \cdot \beta \qquad x_i > 0 \text{ für besetzte Orbitale}$$

Da das Coulombische Integrale von der Elektronegativität der Ateme abhängig ist, wurde eine Orbitalelektronegativität definiert als:

$$X_i^o = \sum_j x_j \cdot c_{ij}^2$$

wo X_j die effektive Elektronegativität der Ateme und c_{ij} der Koeffizient der Atom j für dem Orbital i darstellt.

Die Ionisierungspotentiale werden mit x_i und X_i^o korreliert wobei für 376 Potentiale von 157 Verbindungen die folgende Gleichung erhalten wurde (Tabelle 1):

$$I_i = 6{,}937 + 2{,}696 \cdot x_i + 0{,}1693 \cdot X_i^o \qquad r = 0{,}9368$$

Die Mittelwert Differenz zwischen den experimentellen und berechneten I_i ist 4,2% (0,4 eV) und die maximale Differenz 10% (1 eV). Diese Fehler sind als normale Fehler des "Koopmans Satzes", auch für fortgeschrittene Methoden, zu erwarten.

Als Beispiele sind die experimentallen und in Klammen, die berechnete Ionisierungspotentiale in eV für einige organische Verbindungen wiedergegeben.

Vergleichung zwischen den berechneten und den experimentellen Ionisierungspotentialen Tabelle 1

Verbindungsart	Zahl der Verbindungen n	Zahl der Ionisierungspotentiale	$\psi^{2a/}$	ψ^2/n	$\Delta I\%^{b/}$
Alkene	17	28	0,758	0,0281	4,4
Arene	18	38	1,707	0,0437	5,8
Substituierte Benzen und Naphthalen Derivate	46	128	17,013	0,1339	4,3
Halogenierte Alkene	17	32	0,749	0,0234	3,7
Aliphatische Karbonyl-und Karboxylverbindungen	23	42	0,769	0,0202	3,4
Heterocyclen	36	108	0,418	0,0233	3,8
In allgemeinen	157	376	21,415	0,0569	4,2

a) $\psi^2 = \sum \frac{(I_{exp} - I_{ber})^2}{I_{exp}}$ b) $\Delta I\% = \frac{100}{n} \sum \frac{|I_{exp} - I_{ber}|}{I_{exp}}$

Beispiele für experimentelle und berechnete Ionisierungspotentiale Tabelle 2

Verbindung	Ionisierungspotentiale experimentelle und in Klammen berechnete
Butadien 1,3	9,08 (8,58); 11,27 (10,50)
Hexatrien 1,3,5	8,29 (8,34); 10,26 (9,80); 11,90 (10,99)
Benzen	9,40 (9,45); 12,25 (11,55)
Naphthalen	8,15 (8,71); 8,90 (9,63); 10,10 (10,32) 10,90 (10,79);12,26 (12,63)
Azulen	8,48 (8,27);10,00 (9,11); 10,76 (10,56) 11,94 (11,07)
Chlorbenzen	9,60 (9,54); 9,69 (9,65); 11,69 (11,65)
1,4-Dichlorbenzen	9,17 (9,63);10,01 (9,85); 12,70 (11,70)
Benzaldehyd	9,80 (9,60);10,00 (9,63); 12,00 (11,34)
4-Methoxy-benzaldehyd	9,50 (9,67); 9,77 (9,75); 11,50 (11,38)
Anilin	8,40 (8,93); 9,21 (9,38); 10,80 (10,99)
Nitrosobenzen	9,97 (9,85);10,02 (10,22); 12,50 (11,78)
N,N,4 Trimethylanilin	9,06 (9,01); 9,50 (9,41); 11,20 (11,09)
2-Methoxy-naphtalin	8,50 (8,76); 9,81 (9,68); 10,39 (10,32)
Chlorethen	10,15 (9,51);13,07 (13,14)
Tetrachlorethen	9,51 (10,19);12,19 (12,39)
Acrolein	10,10 (9,52);13,70 (13,33)
Acetilchlorid	12,00 (11,64);13,92 (14,52)
Formamid	10,15 (9,68);14,15 (14,30)
Thiazol	9,43 (9,59);10,35 (10,70); 14,65 (14,64)
1,2,4-Triazol	10,00 (9,78);11,10 (10,76); 16,00 (16,14)
Pyridin	9,75 (9,64);10,50 (10,15); 12,60 (12,07)
Indol	8,18 (8,65); 9,88 (9,51); 11,12 (10,27) 11,56 (11,49)
Phenazin	8,44 (8,50); 9,65 (10,04); 10,76 (10,23) 11,20 (10,66)

Die Übereistimmung zwischen den experimentellen Ionisierungspotentiale und die berechneten Werten beweist die Richtigkeit der durch die MOSP Methode erhaltenen Orbitalenergien. Diese Tatsache empfielt die Methode für Rechnungen, überhaupt wenn die organische Molekule viele Heteroatome enthalten, wo wie bekannt andere Methoden keine verlässliche Rezultate geben. Die Korrelation zwischen Ionisierungspotentialen und berechneten Energien der Molekularorbitale bietet eine Methode zur Errechnung der absoluten Werten der Molekularorbitalenergien, die für Korrelationen mit physikalischen Eigenschaften so wie mit der Reaktivität der organischen Verbindungen geeignet sind.

LITERATUR

1. Bacaloglu R., Bul.St.Tehn.I.P."Traian Vuia" Timişoara, 28,77 (1983)

2. Koopmans, T., Physica (The Hague), 1, 104 (1933)

3. Brundle G.R., und Robin M.B. "Photoelektron Spectroscopy" in "Determination of Organic Structures by Physical Methods" Bd. 3, Academic Press New York 1971

Eingegangen am 2 Februar 1984

CALCULE DE ORBITALI MOLECULARI CU PARAMETRIZARE SPECIFICA 2. CALCULE ALE POTENTIALELOR DE IONIZARE PRIN METODA HUCKEL CU PARAMETRIZARE SPECIFICA

Rezumat

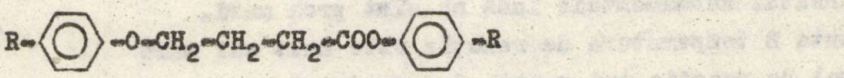
Metoda Hückel de calcul a orbitalilor moleculari cu parametrizare specifică descrisă într-o lucrare anterioară [1] permite obţinerea unor energii a orbitalilor moleculari şi a unor electronegativităţi orbitale ce corelează foarte bine cu potenţialele verticale de ionizare experimentale. Se pot determina cu ajutorul acestei corelări potenţialele verticale de ionizare cu o precizie de cca 4%, precizie mai bună chiar decît cea oferită de metode avansate de calcul.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

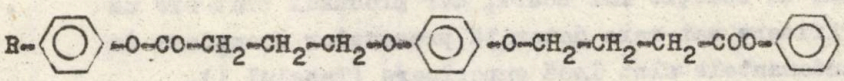
CRISTALE LICHIDE CU STRUCTURA DE ESTERI. IV. NOI ESTERI AI HIDROCHINONEI CU ACIZI ϒ-FENOXI-n-BUTIRICI p-SUBSTITUITI

Nuţiu Maria, Brînzeu Daniela

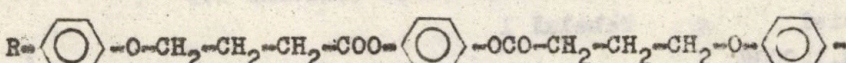
Cercetări anterioare [1,2] au demonstrat proprietăţile de cristale lichide ale unor esteri ai acizilor ϒ-fenoxi-n-butirici de tipurile (I) şi (II). Pe baza acestor constatări se poate presupune că şi esterii cu structura (III) ar putea prezenta proprietăţi mezomorfe.



(I)



(II)



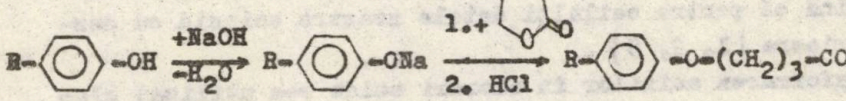
(III)

R=alchil, alcoxi, halogen

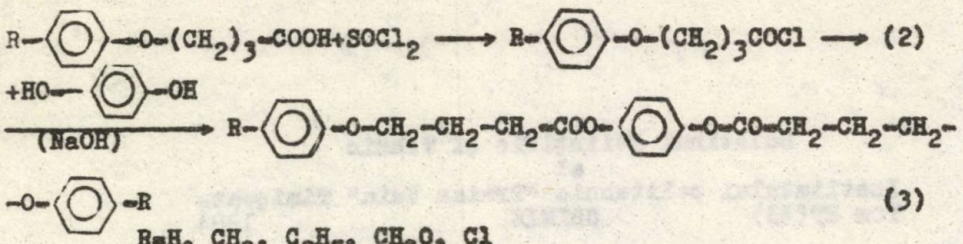
Obiectul lucrării îl constituie sinteza şi studiul unor esteri cu structura (III) despre care nu s-au găsit indicaţii în literatura de specialitate.

1. Rezultate şi discuţii

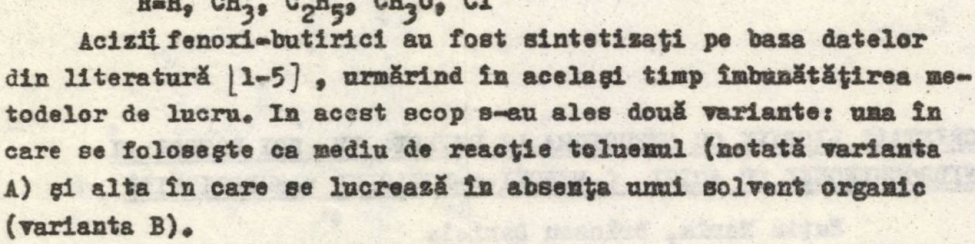
Calea generală urmată la sinteza esterilor hidrochinonei cu acizi ϒ-fenoxi-n-butirici p-substituiţi este ilustrată prin următoarea succesiune de reacţii:



(1)



(2)



(3)

R=H, CH_3, C_2H_5, CH_3O, Cl

Acizii fenoxi-butirici au fost sintetizaţi pe baza datelor din literatură [1-5], urmărind în acelaşi timp îmbunătăţirea metodelor de lucru. In acest scop s-au ales două variante: una în care se foloseşte ca mediu de reacţie toluenul (notată varianta A) şi alta în care se lucrează în absenţa unui solvent organic (varianta B).

In varianta A toluenul s-a dovedit corespunzător din multe puncte de vedere: este miscibil cu fenolii folosiţi şi cu butirolactona, formează azeotrop eterogen cu apa, este inert faţă de reactanţi şi produs şi nu dizolvă fenoxidul alcalin. La temperatura de reflux (110°C) nu se produc fenomene de degradare oxidativă, astfel că acizii obţinuţi pe această cale au o puritate destul de avansată. Randamentele însă nu sînt prea mari.

In varianta B temperatura de reacţie este mult mai mare (200°C), timpul de reacţie mai scurt, dar produsul brut are un grad de impurificare mai mare datorită proceselor secundare de degradare. Randamentele sînt însă superioare (Tabelul 1).

Sinteze de acizi Tabelul 1

p-R-C_6H_4-O$(CH_2)_3$COOH

R	Varianta	Randament (%)	Punct topire (°C) Experim.	Literatură
H	A	60	59..60	60..61 [5]
	B	70		
CH_3	A	64	85..86	86..87 [5]
	B	85		
C_2H_5	A	40	81..83	-
	B	50		
CH_3O	A	46	105..107	-
	B	60		
Cl	A	30	121..122	121..22 [2]
	B	40		

Acizii sintetizaţi au fost purificaţi prin recristalizare din etanol şi caracterizaţi prin spectroscopie de infraroşu şi RMN. In tabelele 2 şi 3 sînt prezentate caracteristicile spectrale ale celor doi acizi nedescrişi în literatură, menţionînd că pentru ceilalţi datele noastre coincid cu descrierile anterioare [1, 2, 5].

La transformarea acizilor în cloruri acide s-a utilizat clorura de tionil, în raportul molar acid/$SOCl_2$ de 1/1,1. Clorurile acide au fost utilizate în stare brută, dizolvate în toluen, la

prepararea esterilor cu hidrochinona după prealabilă identificare prin spectroscopie IR (deplasarea benzii de la 1690-1700 cm^{-1} din acizi la 1770-1800 cm^{-1} în cloruri).

Hidrochinona a fost transformată în fenoxid conform variantei A, ţinînd seama de sensibilitatea ei la oxidare, după care s-a tratat cu cloşurile acide pentru obţinerea esterilor de tip (III) (reacţia (3)).

Principalele absorbţii IR ale acizilor p-R-C_6H_4-O$(CH_2)_3$COOH(cm^{-1}) Tabelul 2

R	ν_{CH_3}	δ_{CH_3}	νC-O alif.	νC-O arom.	νC-H arom.	γC-H arom.
C_2H_5	2910 2870	1450 1390	1060 930	1240 1090	3030 1600;1500; 1435	810
CH_3O	2910 2870	1440 1350	1070 930	1230 1070	3040 1620;1590; 1510;1420	800

Deplasările chimice din spectrele RMN ale acizilor (în $CDCl_3$) Tabelul 3

Acidul	τ(ppm) şi J(H_z)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
E F G H O-CH_2-CH_2-CH_2-COOH D C CH_2-CH_3 B A	8,76 (t) J_{AB}= 7	7,5 (c) J_{BA}= 6	3,15 (d) J_{CD}= 8	2,92 (d) J_{DC}= 8	7,17 (t) J_{EF}= 6	7,82 (m) J_{FE}= 6 J_{FG}= 8	5,95 (t) J_{GF}= 8	0,15 (s) -
C D E F O-CH_2-CH_2-CH_2-COOH B B OCH_3 A	6,25 (s)	7,17 (s)	7,42 (t) - J_{CD}= 8	7,87 (m) - J_{DC}= 8 J_{DE}= 6	5,90 (t) J_{ED}= 6	-0,5 (s) -		

Proprietăţile şi structurile celor cinci noi esteri p-feniţenbis-fenoxi-n-butirici obţinuţi sînt descrise în tabelele 4 şi 5. In IR s-au evidenţiat benzile corespunzătoare grupării esterice (1760-1740 cm^{-1} şi 1230-1200 cm^{-1}), precum şi dispariţia benzii datorate hidroxilului fenolic.

Din tabelul 4 se observă că presupunerile anterioare privitoare la existenţa proprietăţilor mezomorfe ale esterilor cu

structura (III) se confirmă.Toţi cei cinci esteri sintetizaţi sînt cristale lichide monotrope, prezentînd tranziţii de fază la răcire şi anume două tipuri de tranziţii: smectică şi nematică. Temperaturile la care au loc tranziţiile fiind ridicate, se întrevede o posibilă utilizare a acestor esteri, singuri sau în amestec, în domenii în care alţe cristale lichide cu tranziţii de temperatură joasă nu corespund.

Temperaturi de topire şi de tranziţie ale esterilor — Tabelul 4 -

R	p.t. (°C)	Temperaturi (°C) şi tipuri de tranziţii[m)]							
H	104-106	C	64	S	97	N	106	L
CH_3	105-107	C	65	S	77	N	107	L
C_2H_5	109-111	C	75	S	83	N	111	L
CH_3O	150-152	C	95	S	112	N	152	L
Cl	128-130	C	100	S	117	N	130	L

m) c-cristalin, s-smectic, N-nematic, L-lichid

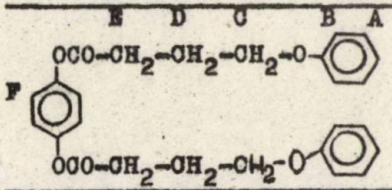
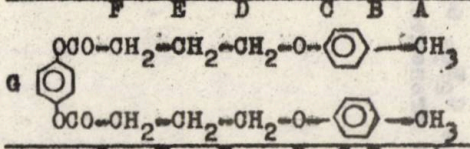
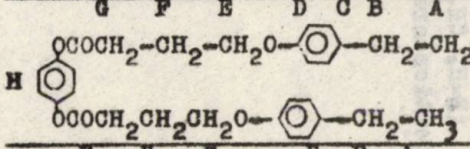
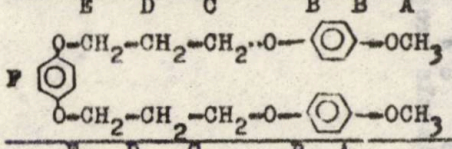
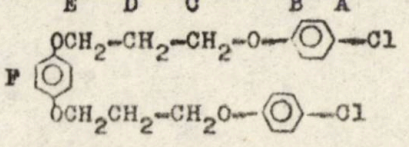
2.Partea experimentală

a) Obţinerea acizilor.Varianta A. Intr-un balon de 500 ml cu patru gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, dispozitiv de îndepărtare a apei şi termometru se introduc 200 ml toluen anhidru, 0,2 moli fenol şi 0,2 moli NaOH sub formă de soluţie 35%. Se încălzeşte la reflux, sub agitare, timp de 3,5-4 ore . Se picură apoi butirolactona şi se refluxează timp de 5 ore, după care se lasă să se răcească şi se tratează cu 200 ml apă. Se trece totul într-o pîlnie de separare, în care se separă stratul apos care conţine sarea de sodiu a acidului fenoxibutiric respectiv de faza toluenică. Faza apoasă se acidulează cu HCl pînă la pH=1, cînd precipită abundent acidul brut. Se filtrează şi se recristalizează din etanol sau din apă-etanol.

Varianta B. In aceeaşi instalaţie, se introduce fenolul şi butirolactona în balon şi se încălzeşte la 175°C. Apoi se picură o soluţie cca 50% NaOH (raportul reactanţilor nu se modifică) cu aceeaşi viteză cu care distilă apa. Reacţia durează cca 3 ore, iar prelucrarea produsului se face ca şi în cazul precedent, fără însă a mai fi necesară separarea în pîlnie.

b) Obţinerea clorurilor de acil s-a realizat pe cale clasică [6].

Deplasări chimice în spectrele RMN ale esterilor (în $CDCl_3$) Tabelul 5

Esterul	τ (ppm) și J (H_z)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
	3,2(t) J_{AB}=6	3,02(d) J_{BA}=8	7,25(t) J_{CD}=7	7,8(m) J_{DC}=7 J_{DE}=6	5,92(t) J_{ED}=6			
	7,72(s)	3,25(d) J_{BC}=8	3,08(d) J_{CD}=8	7,25(t) J_{DE}=7	7,87(m) J_{EF}=7 J_{ED}=7	5,95(t) J_{FE}=7	2,60(s) -	
	8,77(t) J_{AB}=8	7,45(o) J_{BA}=8	3,17(d) J_{CD}=7	3,05(d) J_{DC}=7	7,22(t) J_{EF}=7	7,77(m) J_{FE}=7 J_{FG}=6	5,9(t) J_{GF}=6	2,85(s)
	6,2(s) -	3,12(s) -	7,2(t) J_{CD}=7	7,8(m) J_{DC}=7 J_{DE}=6	5,9(t) J_{ED}=6	2,8(s) -	- -	- -
	2,72(d) J_{AB}=4	3,15(d) J_{BA}=7	7,2(t) J_{CD}=8	7,7(m) J_{DC}=8 J_{DE}=7	5,9(t) J_{ED}=7	2,9(s) -	- -	- -

c) Sinteza esterilor s-a efectuat într-o instalaţie similară celei utilizate la obţinerea acizilor. In balon se introduc 125 ml toluen, 0,012 moli (1,4 g) hidrochinonă şi 0,24 moli (1 g) NaOH dizolvat cca 3 ml apă. Se refluxează sub agitare timp de 3 ore, după care se picură 0,024 moli clorură acidă dizolvată în toluen şi se continuă refluxarea timp de 5 ore.

Soluţia toluenică se spală cu apă, apoi se usucă pe Na_2SO_4 anh., se filtrează şi se distilă toluenul la presiunea scăzută. Esterul brut se şi recristalizează din etanol.

BIBLIOGRAFIE

1. Nuţiu M., Bacaloglu R., Dărăbanţu M., Pap Z., Bul.St. şi Tehnic al Inst.Politehnic "T.Vuia" Timişoara, Seria Chimie, Vol. 26(40), Fascicola 1, 1981, p.79.

2. Nuţiu M., Pap Z., Bora I., idem, Vol. 26(40), Fascicola 2, 1981, p.117

3. Bădilescu I., Revista de Chimie, Vol.1(10), 1969, p.11.

4. x x x Brevet RFG nr.1,155, 139, 1963; prin Chem.Abstr., 1964, Vol.60, p. 2852 a.

5. x x x "Methoden der Organische Chemie. Sauerstoff Verbindungen"(Houben-Weyl), Georg Tieme Verlag,Stuttgart 1963 Vol.VI/2, p.804.

6. Collective Volume "Organic Syntheses", J.Wiley and Sons, London, Sydney, 1973, Vol.I. p.147

Primită la redacţie la 26 ianuarie 1984

ESTERS AS LIQUID CRISTALS.IV. NEW ESTERS OF HYDROQUINONE WITH p-SUBSTITUTED ω-PHENOXY-n-BUTIRIC ACIDS

Summary

The preparative and structural data for $p\text{-}R\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}(CH_2)_3COO\text{-}C_6H_4\text{-}OCO\text{-}(CH_2)_3\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}R$ (R=H, CH_3, C_2H_5, OCH_3, Cl) and their liquid cristals properties are presented.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutul politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

RUCKGEWINNUNG DES BORS AUS LAGERSTÄTTENWASSER DURCH SORBTION AUF IONITE

Pârlea M., Chiriac V., Goldstein A.

1. Einleitung

In der Erdrinde nimmt das Bor den 22-ten Platz nach der atomaren Zusammensetzung und den 27-ten nach dem Massenanteil ein. Eine Tonne Erdrinde enthält 5o g B[1]. Aus diesem Grund ist es kein seltenes, sondern es gehört zu den despengierten Elementen, die in kleinen Konzentrationen jedoch fast überall vertreten sind. Der Ozean enthält zum Beispiel 4,5 g Borsäure/1 Tonne Wasser, während das Bor in den verschiedenen Schichten der Erdrinde und in den verschiedenen Gewässern in wechselnden Konzentrationen auftritt.
Das Bor gehört zu den Zukunftelementen in vielen Bereichen der Technik: In der Industrie der Messgeräte für hohe Temperaturen, in der Telegraphietechnik, usw. Das Isotop der Atommasse 11 wird in der Kerntechnik als Moderator und als Absorbtionsschirm für Neutronen verwertet.

Eine weitgehende Verwendung in der Technik und Industrie haben die Verbindungen des Bors mit Metallen, Wasserstoff, Kohlenstoff, Silizium, Halogenen, Stickstoff. Gleichzeitig ist das Bor ein vitales Mikroelement für Pflanzen und Tiere.

In unserem Land existieren keine Borerze; bis zum heutigen Tag sind die einzigen Borquellen die Thermal- und Erdölwasser.

Das Bor ist in wassrigen Lösungen in Form verschiedener Anionenarten mit pH-abhängigem veränderlichem Kondensations- und Protonierungsgrad enthalten [2]. Aus diesem Grund kann es angereichert und aus wässrigen Lösungen durch Sorbtion auf Anioniten vollständig entzogen werden.

Forschergruppen haben die Sorbtion des Bors auf verschiedene Anioniten unter Benützung von synthetischen Lösun-

gen [3-6] und Naturwäsern [7, 8, 9] untersucht.

2. Versuchsergebnisse

Die weiter oben angeführten Literaturstudien erlaubten die Auswahl eines entsprechenden Verfahrens zur Gewinnung des Bors aus den Lagerstättenwässer im Südwesten des Landes. Diese Wässer haben eine grosse Salz-Konzentration (1o-2o g/l) und einen veränderlichen Bor-Gehalt (15o-4oo mg BO_2^-/l) ein Gehalt, der eine wirtschaftliche Verwertung des Bors, gefolgt von der Verwendung der Wässer als Energiequellen, erlaubt.

Es ist schwer, das Bor den Naturwässern selektiv zu entziehen; es wurden speziell hergestellte Ionite eingesetzt die jedoch nicht in der Praxis angewendet wurde.

Wir zogen die Methode des Ionen- Austausches vor, da sie in einem dynamischen Prozess die Trennung der Kationen und Anionen vom Typ schwacher Basen erlaubt, wobei das Bor, welches später auf eine bestimmte Weise entzogen wird, in der Lösung verbleibt. Das Verfahren ist einfach, ohne Schwierigkeiten bei der Gewinnung und sehr wirksam. Es wurden rumänische Ionite von industrieller Produktion ausgewählt.

Der ionische Sorbtionsprozess verläuft in drei Etappen:
- in der ersten Etappe wurden die Kationen durch Sorbtion auf Vionit CS-34 (H^+-Form) entfernt.
- in der zweiten Etappe wurden die Anionen von Typ schwacher Basen durch Sorbtion auf Vionit AS-11 (OH^--Form) entfernt.
- in der dritten Etappe wird das Borat auf Vionit AT-1 zurückgehalten, von wo es zum Zweck der Verarbeitung eluiert wird.

Die Ionenaustausch-Vorgänge wurden nur nach der dynamischen Methode untersucht, da sie sowohl bei der Sorbtion als auch bei der Regeneration wirksamer ist, und gleichzeitig einen stetigen Wasserflux in den drei Etappen erlaubt. In den ersten zwei Etappen wurde ein grösseres Wasservolumen entionisiert, welches danach in der dritten Etappe einer ausführlichen Untersuchung unterworfen wurde. Die Grundvorgänge können folgendermassen schematisch wiedergegeben werden:

1-te Kollone $(K^+ + A_s^- + A_t^-) + R_I^- H^+ \longrightarrow R_I^- K^+ + (H^+ A_s^- A_t^-)$

2-te Kollone $(H^+ + A_s^- + A_t^-) + R_{II}^+ OH^- \longrightarrow R_{II}^+ A_s^- + (H^+ + A_t^-)$

3-te Kollone $(H^+ + A_t^-) + R_{III}^+ OH^- \longrightarrow R_{III}^+ A_t^- + H_2O$

Elution $R_{III}^+ A_t^- + Na^+ OH^- \longrightarrow R_{III}^+ OH^- + Na^+ A_t^-$

wobei K^+-Katione; A_s^- Anione vom Typ schwacher Basen; A_t^--Anione von Typ starker Basen.

Um die Überlagerung anderer Ionen in den ersten zwei Etappen zu vermeiden, wurde mit den Ioniten nur unter der Form von H^+ und OH^- gearbeitet.

Es wurde ein Wasser mit einem relativ kleinen Borat-Gehalt aus Satchinez untersucht. Nach der Sorbtion auf den ersten zwei Kolonnen, konnte folgende Veränderung der Borat Konzentration festgestellt werden.

	Ausgangs-Wasser	nach dem Kationit	nach dem Anionit
mg BO_2^-/l	187,5	167,5	155

Dieses Abfallen der Konzentrationen, kann reel oder scheinbar sein; es kann auf Grund einiger zusätzlich oberflächlich-aktiven Wirkungsvorgängen der Ionite auftreten (in der ersten Kolonne), einer nicht unbedingt spezifischen Sorbtion der Anionen vom Typ schwacher Basen (in der zweiten Kolonne) oder der Sorbtion (einiger Ione) in den ersten zwei Kolonnen, die die quantitative Bestimmung des Bors behindern könten (gefärbte Ionen, die bei 61o nm absorbieren). Die Wirkung der Vorausgesetzten Sekundärvorgänge kann natürlich überlagert sein.

Die Sorbtionsgeschwindigkeit in den ersten zwei Kolonnen blieb beiläufig konstant, und zwar 1 ml/min.

Es wurde der Einfluss einiger Kenngrössen auf die Sorbtion der Borate auf Vionit AT-1 verfolgt. Zi diesem Zweck wurden Kolonnen mit 6 g Ionit vorbereitet, die mit 5o ml Borat enthaltendem Wasser behandelt wurden. Das Eluieren wurde mit 4%-igem 1o ml NaOH durchgeführt. Das Einhalten der gleichbleibenden Temperatur erfolgte mit einem Thermostat U 1o.

Es wurden die wirksamste Form des Ionits für die Sorbtion als auch das Eluierungs-Reaktiv festgestellt. Zu diesem Zweck wurde in zwei identischen Kolonnen mit dem gleichen Ionit-Gehalt in Form von OH^- und Cl^-, bei derselben Temperatur, das gleiche Wasservolumen mit derselben Austauschgeschwindigkeit von 2 ml/Min. geleitet. Es wurde der Borat-Rückstand bestimmt und somit auch der Wirkungsgrad der Sorbtion und danach jener der Eluierung festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Wirkungsgrad der Sorbtion und Eluierung (%) in Abhängigkeit von der Form des Ionits, v=2 ml/Min., t= 23°C.

	Form OH^-	Form Cl^-
Sorbtion	loo	78,o
Eluierung	66,5	58,3

Man kann feststellen, dass das Ionit in der OH^--Form aktiver ist als jenes in der Cl^--Form. Aus diesem Grund wurden im Folgenden die Versuche mit OH^--Ionit durchgeführt.

Da man in Betracht ziehen muss, dass sich das Problem der Auswertung des Bors aus Tiefengewässern stellt die an die Oberfläche bei Temperaturen von etwa 6o°C gelangen darf auch der Einfluss der Temperatur auf den Sorbtions- und Eluierungsgang nicht vernachlässigt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Die Änderung des Wirkungsgrades der Sorbtion und Eluierung mit der Temperatur. Die Austauschgeschwindigkeit 2 ml/Min.

Lf. Zahl	Temperatur	Sorbtion %	Eluierung %
1	2o	loo	62,3
2	3o	loo	8o,5
3	4o	loo	85,3
4	5o	loo	93,5
5	6o	loo	98,3

Es ist sehr wichtig festzustellen, dass das Sorbtionsvermögen auch bei Temperaturen von 6o°C den maximalen Wert beibehält, und das Bor somit dem an die Oberfläche gelangten Lagerstättenwasser direkt entzogen werden kann. Dagegen wächst das Eluierungsvermögen mit dem Wachsen der Temperatur; man kann behaupten, dass 6o°C die optimale Temperatur darstellt (der Eluierungs-Vorgang findet nahezu vollständig quantitative statt), da bei grösseren Temperaturen sowohl die Struktur und somit auch der Wirkungsgrad der Ionite sich ändern könnte. (Die Anzahl der Funktionszyklen des Ionits kann fallen, wobei gleichzeitig der Selbstkostenpreis des Erzeugnisses wächst).

Das Borat-Ion kann in pH-Abhängigkeit, in der Form von verschiedenen Poliborat-Arten auftreten (mit einem kleineren oder grösseren Kondensationsgrad). Aus der Literatur ergibt sich das Wachsen des Kondensationsgrads mit dem pH-Wert. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des pH-Wertes auf den Sorbtions-Vorgang verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Der Einfluss der pH-Werte auf den Sorbtionsvorgang.

Lf. Zahl	pH	Wirkungsgrad der Sorbtion
1	lo	loo
2	7,97	loo
3	5,87	loo
4	4,12	loo
5	2,o2	loo

Man hat festgestellt, dass der Sorbtions-Vorgang innerhalb der erforschten pH-Grenzen quantitativ verläuft. Der pH-Bereich kann auf Grund der Ionen das Wasser nicht erweitert werden, da diese einen bedeutenden Einfluss auf die physikalisch-chemischen Vorgänge haben, die am Ionit stattfinden. Nach dem Ionenaustausch auf den ersten zwei Kolonnen hat das Wasser einen pH-Wert von ~ lo, wobei die Sorbtion vollständig ist. Somit ist es nicht nötig den pH-Bereich zu erweitern.

Da die Sorbtion kein plötzlicher Vorgang ist, muss der optimale Geschwindigkeitsverlauf sowohl des direkten als auch des umgekehrten Vorgangs festgestellt werden. Die Ergenisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

Die Änderung des Wirkungsgrades des Ionenaustausches und der Geschwindigkeit; t = 23°C

Lf. Zahl	Geschwindigkeit	Wirkungsgrad, Sorbtion %	Lf. Zahl	Geschwindigkeit	Wirkungsgrad, Sorbtion %
1.	o,95	loo	6.	1,2	67,1
2.	2,1	loo	7.	1,9	66,5
3.	3,3	loo	8.	3,2	65,2
4.	4,1	loo	9.	5,1	51,9
5.	35	99,2	lo.	35	32,2

Der Sorbtionsvorgang verläuft dank der kleinen Borat-Konzentrationen im behandelten Wasser mit einer grossen Geschwindigkeit. Der Eluierungsprozess erlaubt hingegen keine grössere Geschwindigkeit als beiläufig 3 ml/Min. da eine Konzentrierung des Borats Stattfindet.

Schlussfolgernd kann somit das Borat aus den Lagerstättenwasser durch Entionisierung auf Vionit CS-34 und Vionit AS-11 wiedergewonnen werden. Das Borat wird quatitativ auf Vionit AT-1 bei Temperaturen bis zu 60°C, mit grossen Geschwindigkeiten (35 ml/Min.) und in einem pH-bereich bis zu 10 sorbiert. Die Quantitative Eluierung mit 4% NaOH steht strengeren Bedingungen voraus: die Höchstgeschwindigkeit von 3 ml/Min., Temperaturen über 50°C. Auf diese Weise verläuft die Boratextraktion quatitativ, wobei gleichzeitig eine Bereicherung der Wasser von 150 mg BO_2^-/L in 90 g BO_2^-/L erreicht wird.

LITERATUR

1. Svarcs E.M., Bor i ego soedinenya, Izd. Zinathe Riga, 1966.

2. Shaidin G.Ya., Boraty i boratnye sistemy, Izd. Zinathe, Riga, 1978.

3. Zhainina R.E., Mun A.I., Budeeva K.P., Izv.Akad.Nauk. Kaz. S.S.R. Ser. Khim.,1970, 20(5), 73-4, C.A.,74, 35065e.

4. Smirnov A.S., Zh,Prikl.Khim.,1966, 39(10), 2295-300.

5. Boltenkova L.I., Izv.Akad.Nauk Turkm. SSR, Ser.Fiz.Tekh. Khim. Geol.Nauk 1977, 3, 70-4 C.A., 87, 189892c.

6. Pakholkov V.S., Ulyanova A.D., Dvinin S.G., Deposited doc. 1975, VINITI, 8670-75, Avail VINITI, C.A., 88, 55419r.

7. Nikolskii B.P., Sovrem Metody Analiza, Metody Issled, Khim. Sostava i Stroenya Veshchestv.Akad.Nauk. SSSR.Inst. Geokhim. i Analit. Khim., 1965,p.312-21 C.A.,64, 6306b.

8. Dzhabbarova Z.A., Issled. Obl. Pererab. Miner. Resur. Azerb., 1977, 217-22, C.A., 90, 41826a.

9. Boltenkova L.I., Izv.Akad.Nauk.Turkm. SSR,Ser.Fiz.-Tekn. Khim. Geol.Nauk., 1979, (3), 62-8, C.A., 91, 125459a.

Eingegangen am 18 März, 1983.

RECUPERAREA BORULUI DIN APE DE ZACAMINT

Rezumat

S-au stabilit condiţiile optime de sorbţie a boratului din ape de zăcămînt, pe ioniţi româneşti de producţie industrială şi condiţiile de eluare a boratului. In acest mod se realizează o concentrare a borului de la 0,150 g BO_2^- la 90 g BO_2^-/l.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 29(43) CHIMIE 1984

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE HEXACYANOFERRATES (II) AND (III)

Pomoje-Marcu R. , Magyar L., Buliga E.

1. Introduction

Quantitative methods for the separate determination of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ are known for a long time. The literature on this topic points out a considerable number of methods: gravimetric, titrimetric, electrochemical, optical, a.s.o. [1, 2, 3, 4]. Few methods for the simultaneous determination of the above ferrates are known, namely: titrimetric with indicators [1] and colorimetric [5]. Taking into account the technological requirements of the electrochemical production of $K_3[Fe(CN)_6]$ and given the shortage of documentation regarding these methods, we undertake to assess a rapid and exact method for the simultaneous determination of the hexacyanoferrates(II) and (III).

2. Experimental part

We have studied the possibility of determining the mixture of hexacyanoferrate(II)andhexacyanoferrate(III)on the basis of visible absorbtion spectra [6]. Finding that $[Fe(CN)_6]^{4-}$ has a negligible capacity of absorbtion in concentrations lower than $1{,}o.1o^{-4}$M, we could quantitatively determine $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in the range of concentrations: $1{,}o.1o^{-4}$M - $1{,}o.1o^{-3}$M. In all determinations we have respected the following ratio of molar concentrations: $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-} = 1/1o$, since this ratio may be found even in the $K_3[Fe(CN)_6]$ electrolytic productions process.

The solutions have been obtained out of the following reagents: $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ i.e. "Reactivul", Bucureşti, România and i.e. $K_3[Fe(CN)_6]$ "Polskie odczynniki chemiczne", Gliwice, Poland.

Solution of $K_4[Fe(CN)_6]$ has been prepared directly by weighing out and bringing to a constant volume. In order to establish the concentration of solution $K_3[Fe(CN)_6]$ we have used the potentiometric titration with $AgNO_3$ 1,o.10^{-1}M, solution titrofix "Carlo Erba", Italy, [7] and we have determined the equivalence by Hahn-Frommer method [8]. Since the obtained $K_3[Fe(CN)_6]$ contained $K_4[Fe(CN)_6]$ a correction was necessary. This consisted in the oxidization of the $[Fe(CN)_6]^{4-}$ present in the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ with oxygenated water in acid medium (pH=2). The content of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ has been evaluated by the spectrophotometric method proposed in this paper. From these solutions the required concentrations have been obtained by dilution.

Further on, the possibilities of determining the two complex anions in the range of concentrations relevant to ratio $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ of 1,o.10^{-5}M/1,o.10^{-4}M-1,o.10^{-4}M/1,o.10^{-3}M.

The method we propose consists in using the visible absorbtion spectra of the two complex species. First the concentration of the $[Fe(CN)_6]^{3-}$ is tested, then $[Fe(CN)_6]^{4-}$ is oxidized to $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and the total concentration of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ is determined. In this respect, the following requirements had to be met with:

- the choice of the oxidizer meant to ensure the quantitative transfer from $[Fe(CN)_6]^{4-}$ to $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and wich should not be in excess so as to disturb the spectrophotometric determination;
- the choice of the optimum pH at which oxidization takes place and which ensures the stability in time of the complex species in the mixture under study;
- the determination of the order of adding reagents and of the time necessary for total oxidization.

The proposed reagent is H_2O_2 of a 3o% concentration. Our experimental determinations have pointed out that oxidization takes place quantitatively. The amount of the 3o% H_2O_2 necessary for oxidizing 1o,oo $[cm^3]$ of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ solution with concentration of 1,o.10^{-4}M is of o,15 $[cm^3]$. The optimum pH has proved to be: $2<pH<3$ and this has been ensured by a solution of H_2SO_4 o,5M. Experimentally we have found that ligher pH values lead to partial oxidization while lower pH values make the species labile and lead to a blue colouration. The checking of the total oxidization of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ to $[Fe(CN)_6]^{3-}$ has been made on the basis of visible absorbtions spectra. The following substances are added to the mixture, in the following order: H_2O_2 and H_2SO_4, then the required

dilution is obtained by adding distilled water. Under such conditions, oxidization takes place instantly and allows the immediate spectrophotometry of the respective solutions. In order to avoid the partial decomposition of the excess of H_2O_2 which might distrub the spectral recordings, spectral readings are recommended to be made very soon after oxidization.

According to the absorbtion spectra obtained by means of a Spekord UV-VIS Carl-Zeiss Jena apparatus, a maximum of $\lambda = 42o$ [nm] has been chosen for quantitative determinations. The determination of the molar absorbtion coefficient has been made using a set of 2o tests with identical concentrations of $K_3[Fe(CN)_6]$ $9,77.1o^{-4}$M and a VSU-2P Carl-Zeiss Jena apparatus (cuve: d=1,oo [cm]). By applying statistical computation [9], we have obtained the following results:

$n = 2o$ $\bar{A} = 1,o17$ $S^2 = 8,89.1o^{-6}$ $S = 2,98.1o^{-3}$

$S_{\bar{A}} = 6,67.1o^{-4}$ $k = 19$ $t(P) = 2,o9$ $P = 95\%$

$A = \bar{A} \pm t(P).S_{\bar{A}} = 1,o17 \pm 1,o.1o^{-3}$ the confidence interval being for ε [$mol^{-1}dm^3cm^{-1}$] : $1o4o < 1o41 < 1o42$

The experimental determinations regarding the absorbance of the ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in the range of concentration $1,o.1o^{-4}$M - $1,o.1o^{-3}$M show a linear variation depending on concentration. This allows quantitative determinations within this range. Table 1 shows the results of the experimental determinations and their statistical processing. The absorbance value determined for each sample is the average of three measurements.

Table 1

Spectrophotometric determination of the concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$ in solution (cell: d=1,oo [cm])

No. of det.	theoretical molarity $M_t.1o^{-4}$	absorbance $\bar{A}$	determined molarity $M_d.1o^{-4}$	molarity $M.1o^{-4}$	Results of statistical computation
1.	2,15	o,23o	2,21	1o,o4	n=6; C=9,77.$1o^{-4}$M
2.	4,3o	o,45o	4,32	9,82	$\bar{M}$ = 9,81.$1o^{-4}$
3.	5,37	o,556	5,34	9,71	S^2 = 1,68.$1o^{-11}$
4.	7,52	o,78o	7,49	9,72	S = 4,1.$1o^{-4}$
5.	8,79	o,92o	8,84	9,82	$S_{\bar{M}}$ = 1,67.$1o^{-6}$
6.	1o,84	1,13o	1o,85	9,77	k=5; P=95%; t(P)=2,57

t_c=2,39 ; $t_c < t(P)$ 2,39<2,57 ; $t(P).S_{\bar{M}} > |\bar{M} - C|$ $4,3.1o^{-6} > 4,o.1o^{-6}$

$M = \bar{M} \pm t(P).S_{\bar{M}} = 9,81.1o^{-4} \pm 4,3.1o^{-6}$

Using ε = 1o41 [$mol^{-1}dm^3cm^{-1}$] we have proceeded to experimental determinations on a series of synthetic solutions made of mixtures of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ with a ratio of 1/1o between volumes and relevant concentrations. The absorbance value determined for each sample is the average of three measurements. Table 2 shows the results obtained on a series of synthetic solutions and their statistical processing.

Table 2

Spectrophotometric determination of the total concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$ in mixed solutions (cell: d=1,oo [cm])

no.of det.	theoretical molarity $M_t.1o^{-4}$	absorbance $\bar{A}$	determined molarity $M_d.1o^{-4}$	molarity $M.1o^{-4}$	Result of statistical computation
1.	1o,77	1,115	1o,71	9,74	n=1o; c=9,77.$1o^{-4}$M;
2.	9,69	1,oo5	9,65	9,75	$\bar{M}$ = 9,78.$1o^{-4}$
3.	8,61	o,9o9	8,73	9,92	S^2= 4,32.$1o^{-11}$
4.	7,54	o,777	7,46	9,69	S = 6,57.$1o^{-6}$
5.	6,46	o,671	6,44	9,75	$S_{\bar{M}}$= 2,o7.$1o^{-6}$
6.	5,38	o,55o	5,28	9,6o	k=9;P=95%;t(P)=2,26
7.	4,3o	o,445	4,27	9,7o	t_c<t(P) o,48 < 2,26
8.	3,22	o,338	3,25	9,85	t(P).$S_{\bar{M}}$>$\lvert\bar{M} - c\rvert$
9.	2,15	o,226	2,17	9,86	4,68.$1o^{-6}$> 1,o.$1o^{-6}$
1o.	1,o77	o,114	1,o95	9,95	$M = \bar{M} \pm t(P).S_{\bar{M}}$
					M=9,78.$1o^{-4}$±4,68.$1o^{-6}$

The results of the experimental determinations related to a series of 5 solutions obtained by electrolysis are presented together with the relevant statistical processing in table 3 on samples with the same ratio of concentrations 1/1o. The absorbance value determined for each sample is the average of three measurements.

Therefore, we propose the following practical working method: in a measuring flask A of a V volume [cm^3], $1o^{-3}$V of the solution to be analysed, then $1o^{-2}$V of H_2SO_4 solution of o,5M are introduced and, with distilled water they are brought to the top mark. In another measuring flask B, of the same V volume, $1o^{-3}$V of the solution to be analysed, then in order: 1,5.$1o^{-2}$V of H_2O_2 3o% concentration, $1o^{-2}$V of H_2SO_4 solution o,5M are introduced, then with distilled water they are brought to the top mark. Mention should be made that the ratio of concentrations of the solutions to be analysed obtained by electrolysis is as follows: $[Fe(CN)_6]^{4-}$/

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ = o,1M/l, oM=1/1o . The solutions from A and B are submit to spectrophotometry under λ =42o [nm] and on the basis of ε =1o41 $[mol^{-1}dm^3cm^{-1}]$ the computations relevant to the initial concentrations of the two complex species may be made.

Table 3

Spectrophotometric determination of the total concentrations of $K_3[Fe(CN)_6]$ in mixed solutions obtained by electrolysis (cell d=1,oo [cm])

no.of det.	theoretical molarity $M_t.1o^{-4}$	absorbance $\bar{A}$	determined molarity $M_d.1o^{-4}$	molarity $M.1o^{-4}$	Result of statistical computation
1.	9,28	o,995	9,56	1o,o6	n=5; C=9,77.$1o^{-4}$M
2.	7,82	o,815	7,83	9,78	$\bar{M}$ = 9,82.$1o^{-4}$
3.	5,87	o,6o9	5,85	9,75	S^2= 2,1.$1o^{-1o}$
4.	3,91	o,4o1	3,85	9,62	S = 1,45.$1o^{-5}$
5.	1,95	o,2o3	1,98	9,9o	$S_{\bar{M}}$= 6,5.$1o^{-6}$

k=4; P=95%; t(P)= 2,78; t_c<t(P) o,85 < 2,78;
t(P).$S_{\bar{M}}$ > $|\bar{M} - C|$
1,81.$1o^{-5}$ > o,55.$1o^{-5}$
M = $\bar{M} \pm$ t(P).$S_{\bar{M}}$ = 9,825.$1o^{-4} \pm$ 1,81.$1o^{-5}$;

3. Conclusions

The statistical processing of the experimental data points out that this method with probability of 95% is precise, exact and not affected by systematic errors. Therefore it may be considered a method of quantitative, simultaneous determination of the hexacyanoferrates(II) and (III).

BIBLIOGRAPHY

1. Pascal P., Nouveau traité de Chimie Minerale, Tom XVIII, Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1959, p. 181, 183.

2. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auflage, Sistem nr. 59, Teil B, Lieferung 3, Verlag Chemie Berlin 193o, p. 578, 58o, 588, 591, 594, 597.

3. Popa Gh., Moldoveanu S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Editura Tehnică Bucureşti, 1969, p. 156.

4. Susennikova V.M., Kiseleva E.K., Indrumător pentru prepararea soluţiilor titrate, Editura Tehnică Bucureşti, 1967, p. 148.

5. Lurie Yu.Yu., Panova V.A., Gigiena i sanitarnaia nr. 8, 44,196o cf Unifitirovanie metodî analiza vod,Izdatelstvo Himia Moskva, 1971. p.224.

6. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 6 Auflage, 3 Teil, Springer Verlag 1951, p. 238.

7. Drăgulescu C., Tribunescu P., Studii şi Cercetări, Stiinţe Chimice Acad. R.P.R., Baza Timişoara, Tom V, 1958, p.11.

8. Müller E., Elektrometrische Potentiometrische Massanalyse, Sechste Auflage, Dresden u. Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopf, 1942, p. 84.

9. Liteanu C., Chimie Analitică Cantitativă, Volumetria, ediţia 4-a, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964, p.17.
Received : 30 January 1984.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICA SIMULTANA A HEXACIANOFERATILOR (II) SI (III)

Rezumat

Pe baza spectrelor de absorbţie în domeniul vizibil s-a instituit o metodă pentru determinarea simultană a hexacianoferatului(II) şi a celui (III). S-a stabilit că absorbţia optică a ionului de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este neglijabilă pentru soluţii în care raportul de concentraţii dintre $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ este de 1/10, în domeniul de concentraţii ale ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de la $1,0.10^{-4}$M - $1,0.10^{-3}$M.

In probe paralele se determină concentraţia ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi respectiv concentraţia totală a celor doi ioni după oxidarea prealabilă a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ la $[Fe(CN)_6]^{3-}$ cu H_2O_2 în mediu acid. Se lucrează la λ = 420 [nm] şi cu absorbtivitatea molară pentru $K_3[Fe(CN)_6]$ $\varepsilon = 1041 [mol^{-1}dm^3cm^{-1}]$.